COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

TOME DEUX CENT QUATRE-VINGT-QUATRIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

PREMIÈRE PARTIE : JANVIER-FÉVRIER 1977

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1977

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par spectrométrie infrarouge des groupements hydroxyle dans des hydroxydes mixtes nickel-zinc.* Note (*) de MM. **Marouan Houalla** [1], **Vincent Perrichon** et **Pierre Turlier**, présentée par M. Paul Laffitte.

La spectrométrie infrarouge montre clairement l'identité de structure entre l'hydroxyde β $Ni(OH)_2$ et les hydroxydes mixtes nickel-zinc riches en nickel. Pour les hydroxydes mixtes plus riches en zinc, elle indique une similitude avec l'hydroxyde α $Ni(OH)_2$. Leur meilleure stabilité thermique est expliquée par un renforcement des liaisons hydrogène dû à la présence d'hydroxyde de zinc entre les feuillets.

Infrared spectrometry clearly shows identical structures between β $Ni(OH)_2$ *and nickel-zinc hydroxides for atomic concentration in nickel higher than 68 p. cent.*
Below that concentration, double hydroxides have properties similar to that of α $Ni(OH)_2$. *Their better thermal stability is explained by hydrogen bondings between the main layers and the intercalated materials, i. e. water and zinc hydroxide.*

Nous avons décrit dans un mémoire précédent [2] une méthode permettant de préparer des hydroxydes doubles de nickel et de zinc. Deux types d'hydroxydes doubles ont été mis en évidence.

— un type β qui possède le même aspect microscopique et la même structure que β $Ni(OH)_2$;

— un type α dont l'aspect microscopique diffère complètement de celui de l'hydroxyde β $Ni(OH)_2$. La structure, également hexagonale dérive de la structure β par une dilatation de l'axe c de 4,6 à 7,9 Å.

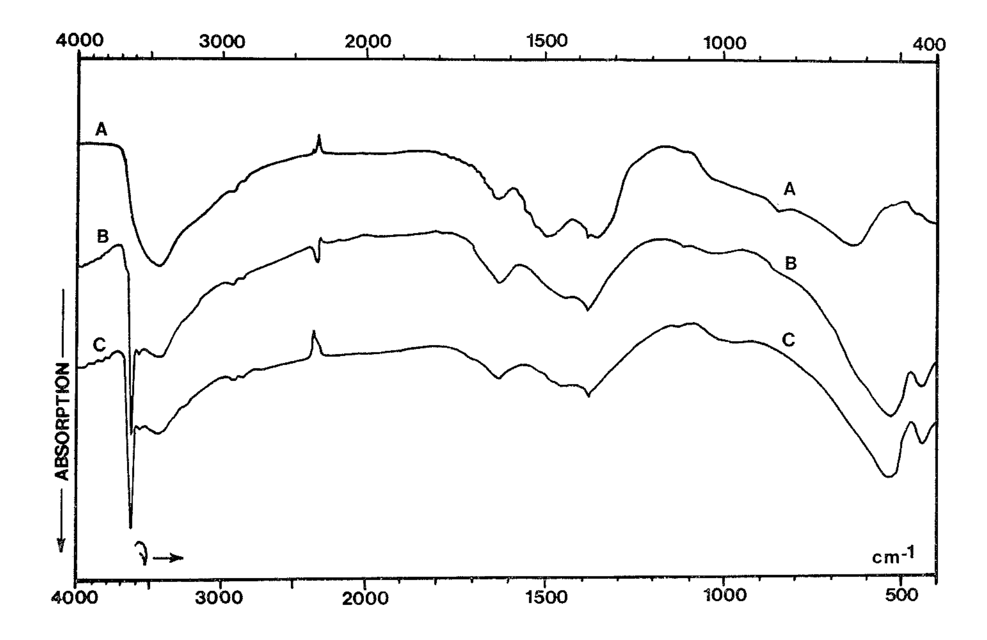
Les propriétés magnétiques de ces deux types d'hydroxydes mixtes ont également été examinées [3]. Les résultats ont confirmé l'existence des deux types de structure.

Dans cette Note, nous examinons si par spectroscopie infrarouge les deux types d'hydroxyde se distinguent par leurs groupements hydroxyle.

Les spectres infrarouges ont été obtenus à la température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre « Perkin Elmer 125 », les poudres étant pastillées avec du bromure de potassium comme dispersant. La figure ci-jointe reproduit les spectres enregistrés entre 400 et 4 000 cm^{-1} pour trois échantillons. Le solide A, de type α a un pourcentage atomique en nickel égal à 68 p. cent tandis que le solide B est de type β avec un pourcentage en nickel de 84 p. cent. Le solide C, servant de référence, est l'hydroxyde de nickel pur β $Ni(OH)_2$ préparé dans les mêmes conditions que les mixtes.

Deux types de spectres se distinguent sur la figure, les courbes B et C d'une part, la courbe A d'autre part. Le spectre C reproduit assez exactement les résultats publiés antérieurement sur le β $Ni(OH)_2$ [[4]-[9]]. Le tableau résume les composantes du spectre et leur attribution. Les bandes et pics importants sont situés à 3 630, 3 570, 3 420, 1 630, 1 400, 530 et 435 cm^{-1}. La bande 3 630, très fine et intense, est caractéristique de la vibration de valence ν OH des hydroxyles du réseau de $Ni(OH)_2$, la bande 530 cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation plane δ OH. L'eau moléculaire adsorbée donne les deux bandes à 3 420 et 1 630 cm^{-1}.

La bande étroite et faible en intensité observée à 3 570 cm^{-1} n'apparaît pas systématiquement dans les études antérieures, et n'est donc pas caractéristique de l'hydroxyde de nickel. En particulier, Figlarz et Le Bihan ne l'observent pas sur le β Ni $(OH)_2$ (6) et irrégulièrement pour certains hydroxydes turbostratiques (7). Rey (8) a montré que cette bande qu'il observait à 3 580 cm^{-1} pouvait correspondre à la vibration d'un hydroxyle de surface lié par liaison hydrogène aux ions oxygène localisés dans les plans qui



contiennent l'axe *c*. Elle peut également correspondre à une couche d'hydroxyles superficiels, mais perturbés car recouverts d'eau adsorbée [(8), (10)]. Nous pensons que cette hypothèse est ici la plus plausible car l'importance des bandes à 3 420 et 1 630 cm^{-1} montre nettement que nos échantillons contiennent beaucoup d'eau.

La fréquence 435 cm^{-1} correspond à la vibration du réseau Ni-O. La bande 1 400 cm^{-1} est très large et englobe la région où se situent la vibration due à l'ion nitrate NO_3^-, soit 1 400 cm^{-1} (11) et celle de l'ion carbonate CO_3^{--} soit 1 415 cm^{-1} (12). Nous l'attribuons cependant à l'ion CO_3^{--}, car le gaz carbonique s'adsorbe facilement à la surface des hydroxydes. De plus cette bande disparaît dans le spectre A et les deux nouvelles bandes à 1 350 et 1 495 cm^{-1} correspondent bien à deux vibrations fondamentales du groupement —O—CO_2 lié au métal par une seule liaison. L'accord ne serait pas aussi bon dans le cas du groupement —O—NO_2. L'ion nitrate se manifeste cependant par le pic étroit et de faible intensité à 1 380 cm^{-1}.

L'hydroxyde mixte de structure β ou solide B présente un spectre identique à celui de l'hydroxyde pur β Ni $(OH)_2$, ce qui confirme les ressemblances déjà établies entre ces deux solides. Une substitution progressive, mais au hasard, d'ions nickel par des ions zinc intervient dans le réseau, sans modification de structure mais avec une légère augmentation du paramètre *a* (2).

Quand la concentration atomique en zinc atteint 32 p. cent on obtient le solide A de structure α différente. Son spectre infrarouge se différencie effectivement de ceux du type β. Les écarts observés concernent la disparition des bandes à 3 630 et 3 570 cm^{-1}, le remplacement déjà noté de la bande large 1 400 cm^{-1} par les bandes 1 500 et 1 350, et l'apparition d'une bande à 635 cm^{-1}, les pics à 530 et 435 cm^{-1} ne se manifestant plus que par un léger épaulement.

La disparition de la bande caractéristique des OH structuraux à 3 630 cm^{-1} a déjà été observée par Figlarz et coll. pour l'hydroxyde de nickel turbostratique ([6]). Elle indique une moins grande liberté de vibration des OH dans l'hydroxyde mixte. Indirectement cela signifie que les OH sont plus liés et assurent une plus grande cohésion du réseau,

Tableau

ν_A cm^{-1}	ν_B cm^{-1}	ν_C cm^{-1}	Attribution
–	3 630	3 635	Vibration de valence OH structuraux
–	3 570	3 570	Vibration de valence OH liés
3 430	3 420	3 420	Vibration de valence eau adsorbée
2 910	2 910	2 910	Groupement C—H
2 840	2 840	2 840	Groupement C—H
2 350	2 350	2 350	CO_2 atmosphérique
–	1 690	–	
1 630	1 625	1 630	Eau adsorbée
1 495	–	–	$M-O-CO_2$
–	1 445	1 430	CO_3^{--}
1 380	1 380	1 380	NO_3^-
1 350	–	–	$M-O-CO_2$
–	1 120	–	
1 115	1 110	1 110	(NO_3) ([11])
1 030	1 020	1 025	$M-O-CO_2$, CO_3^{--}
845	860	840	$M-O-CO_2$, CO_3^{--}
635	–	–	Déformation plane des OH liés
520	530	530	Déformation plane des OH structuraux
460	435	430	Vibration du réseau nickel-oxygène

par rapport à l'hydroxyde β Ni $(OH)_2$. C'est effectivement ce que l'on observe par analyse thermique différentielle, puisque la décomposition du solide A s'effectue à 355°C au lieu de 336 pour β Ni $(OH)_2$ ([13]). Compte tenu de la similitude de structure entre les hydroxydes mixtes de structure α, d'une part avec l'hydroxyde de nickel α contenant de l'eau intercalaire ([7]), d'autre part avec l'hydroxyde de zinc α contenant comme matériau intercalaire de l'hydroxyde de zinc mal organisé ([14]), il est plausible que les couches intermédiaires de nos hydroxydes mixtes puissent contenir aussi de l'hydroxyde de zinc et de l'eau. Ainsi l'insertion de couches d'hydroxyde de zinc entre les feuillets d'hydroxyde de nickel renforce très vraisemblablement la stabilité du réseau par l'établissement de liaisons hydrogène entre les hydroxyles structuraux. Cette explication est en accord avec l'observation d'une forte bande à 635 cm^{-1} qui est précisément la vibration de déformation plane des hydroxyles liés ([6]). Remarquons enfin que les hydroxyles liés de surface doivent toujours exister, mais que le pic correspondant à 3 570 cm^{-1} est englobé dans la bande large à 3 430 cm^{-1}.

La réalisation des spectres par le « service Infrarouge » a constitué un apport essentiel à ce travail.

(*) Séance du 27 octobre 1976.

(1) Boursier du C.N.R.S. libanais.

(2) M. HOUALLA, P. TURLIER, R. FRETY, R. BARDET, H. URBAIN et Y. TRAMBOUZE, *Ann. Chim.*, 8, 1973, p. 175.

(3) M. HOUALLA, V. PERRICHON et P. TURLIER, *J. Solid State Chemistry*, 8, 1973, p. 280.

(4) C. CABANNES-OTT, *Ann. Chim.*, 5, 1960, p. 905.

(5) I. S. SHAMINA, I. K. KUCHKAEVA et S. M. RAKHOVSKAYA, *Russian J. Phys. Chem.*, 45, 1971, p. 292.

(6) M. FIGLARZ et S. LE BIHAN, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 580.

(7) S. LE BIHAN, *Thèse Doctorat*, Paris, 1974.

(8) G. REY, *Thèse Doctorat*, Lyon, 1972.

(9) M. SAKASHITA et N. SATO, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 46, 1973, p. 1983.

(10) J. ERKELENS et S. H. EGGINK-DU-BURCK, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 92, 1973, p. 658.

(11) G. BLYHOLDER et M. C. ALLEN, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 352.

(12) L. H. LITTLE, *Infrared Spectra of adsorbed species*, Academic Press, London, 1966.

(13) M. HOUALLA et P. TURLIER, *Quatrièmes Journées nationales de Calorimétrie et d'ATD*, Paris, 1972.

(14) W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta.*, 21, 1938, p. 766.

Institut de Recherches sur la Catalyse
79, *boulevard du* 11-*novembre*-1918,
69626 *Villeurbanne Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Diagramme de phase du 4.4'-di-n-octadécyloxyazoxybenzène.*

Note (*) de Mlle **Maya Dvolaitzky**, MM. **Robert K. Bogardus Jr.**, **William B. Daniels** et **Jean Billard**, présentée par M. Jean Laval.

Le diagramme de phase pression-température du 4.4'-di-*n*-octadécyloxyazoxybenzène est établi. Il présente un point triple où sont en équilibre la phase liquide et les mésophases des types B et C.

The pressure-temperature phase diagram of the 4,4'-di-n-octadecyloxyazoxybenzene is reported. It presents a triple point where the isotropic and smectic B *and* C *mesophases are in equilibrium.*

Pour les substances mésomorphogènes pures les diagrammes de phase (pression d'équilibre entre les phases en fonction de la température) sont rares malgré leur intérêt [1]. Ces diagrammes peuvent être qualitativement prévus d'après les températures et les variations d'enthalpie et de volume molaires aux transitions, observées sous la pression atmosphérique. L'ensemble de ces données n'est actuellement disponible que dans quelques cas.

TABLEAU

Caractéristiques, sous la pression atmosphérique, des transitions du 4.4'-di-n-octadécyloxyazoxybenzène de formule

$$nC_{18}H_{37}-O-C_6H_4-N{=}N(\rightarrow O)-C_6H_4-O-C_{18}H_{37}n$$

Transition [3]	Température [3] (°C)	Température [3] (K)	Variation d'enthalpie molaire [3] (kJ/mole)	Variation de volume molaire [4] (cm^3/mole)	Pente de la courbe d'équilibre (bar/K)
Cristal-S_B	94,1	$367{,}2_5$	79	51,09	42
S_B-S_C	99,0	$372{,}1_5$	10,6	9,67	29,3
S_C-liquide	115,3	$388{,}4_5$	22,6	15,77	36,9

Pour le 4.4'-di-*n*-octadécyloxyazoxybenzène utilisé dans une autre étude [2] ces quantités sont connues. Ces valeurs sont portées dans le tableau. Les pentes des courbes du diagramme de phase sont calculées au moyen de la formule de Clapeyron. En assimilant ces courbes à des droites un point triple où seraient en équilibre les mésophases smectique B (S_B), smectique C (S_C) et la phase liquide (L) peut être prévu à 178°C et 2,33 kbar.

Au-delà de ce point triple la courbe représentative des équilibres entre les phases smectique B et liquide peut être prévue de la même façon. Si les différences des capacités calorifiques à pression constante et des coefficients de dilatation des phases smectique C et liquide sont négligées, les changements de volume, d'enthalpie et d'entropie molaires de la transition virtuelle smectique B-liquide sont, sous la pression atmosphérique, les sommes des grandeurs correspondantes des transitions réelles smectique B-smectique C et smectique C-liquide [5]. Cette transition virtuelle smectique B-liquide est située à 109,9°C et la pente de la courbe des équilibres entre ces deux phases est de 34 bar/K.

Pour vérifier ces prévisions les changements d'états ont été observés sous pression à l'aide d'un microscope selon une technique déjà décrite ([1]). Les résultats sont reportés sur la figure.

Le diagramme obtenu est qualitativement en accord avec les prévisions. Il existe un point triple S_B-S_C-L. Sauf pour la courbe de fusion, les droites calculées sont, à la pression

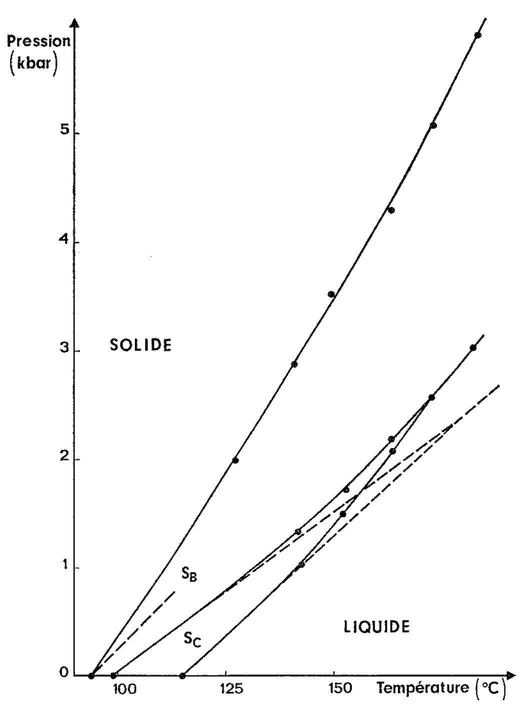


Diagramme de phase du 4.4'-di-*n*-octadécyloxyazoxybenzéne.
Les valeurs calculées sont représentées en tireté et les grandeurs mesurées en trait plein.

nulle, tangentes aux courbes expérimentales. Leurs courbures montrent que les rapports des entropies aux changements de volume des transitions sont des fonctions croissantes de la température (ou de la pression).

La mésophase smectique C ne peut être stable qu'aux pressions inférieures à 2,6 kbar. Au dessus la mésophase smectique B peut être en équilibre avec le liquide. Seulement quelques exemples de cette transition entre phases thermodynamiquement stables étaient connus à la pression atmosphérique : 2.7-di-*n*-hexadécyloxyfluorène ([6]), 4-*n*-propyloxy-benzylidène-4'-chloro-aniline ([7]), cinq alcanoates de 4-bromo-4'-hydroxy biphenyle ([8]) et des 4-*n*-alkylbenzylidène-4'-*n*-alkylanilines ([9]).

(*) Séance du 8 novembre 1976.

([1]) P. H. Keyes, H. T. Weston, W. J. Lin et W. B. Daniels, *J. Chem. Phys.*, 63, 1975, p. 5006-5010.
([2]) F. Poldy, M. Dvolaitzky et C. Taupin, *J. Phys.*, 36 C 1, 1975, p. 27-36.
([3]) H. Arnold, J. Jacobs et O. Sonntag, *Z. Phys. Chem.*, 240, 1969, p. 177-184.

(4) D. DEMUS et R. RURAINSKI, *Z. Phys. Chem.*, 253, 1973, p. 53-67.
(5) M. DOMON et J. BILLARD, *Pramàna*, suppl. n° 1, 1975, p. 131-154.
(6) J. CANCEILL, J. GABARD, J. JACQUES et J. BILLARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 2066-2072.
(7) J. MALTHÈTE, J. BILLARD, J. CANCEILL, J. GABARD et J. JACQUES, *J. Phys.*, 37 C 3, 1976, p. 1-11.
(8) J. C. DUBOIS et A. ZANN, *J. Phys.*, 37 C 3, 1976, p. 35-40.
(9) J. NEHRING et M. A. OSMAN, Communication à *Sixth Intern. Liquid Crystal Conf.*, 1976.

Laboratoires
de Chimie organique des Hormones
(Groupe de recherches du C.N.R.S.)
et de Physique de la Matière condensée
(Équipe associée au C.N.R.S.),
Collège de France,
75231 *Paris Cedex* 05;

Department of Physics
(National Science Foundation 6H 32 491 X 2),
University of Delaware,
Newark, Delaware 19711,
U.S.A.

et

Laboratoire
de Dynamique des Cristaux moléculaires
(Équipe associée au C.N.R.S.),
Université de Lille,
59631 *Villeneuve d'Ascq.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Principe et réalisation d'une membrane active.*

Note (*) de MM. **Charles Eyraud** et **Charles Daneyrolle**, présentée par M. Maurice Roy.

Une membrane mosaïque, constituée de plages d'une résine échangeuse d'ions, de plages d'un matériau conducteur électronique et éventuellement de plages isolantes, est le siège d'un transport actif d'ions entre deux compartiments électrolytiques si les faces portent les catalyseurs appropriés à deux réactions d'oxydoréduction.

A membrane in the shape of a mosaic constituted of an area made of an ion exchanger resin, another made of an electronic conductor and contingently of an insulating area, is the setting of an active transport of ions between two electrolytical compartments if the faces carry suitable catalysts for two redox systems.

Le transport actif d'ions ou de molécules est l'une des fonctions essentielles de la membrane biologique. Il existe de nombreuses hypothèses pour rendre compte de ce phénomène [(1), (2)] : théorie chimique, théorie de chimie osmotique, théorie conformationnelle, théorie de la pile à combustible. Il n'y a par contre que très peu d'exemples de réalisation *in vitro* de membrane active. Deux approches sont actuellement prospectées, celle des biochimistes et celle des électrochimistes.

Selon les premiers les mécanismes seront révélés dans la mesure où une membrane, construite à partir de biomatériaux, présentera le phénomène de transport actif [(3), (4)]. Selon les seconds le transport des ions observé relève des lois classiques de l'électrochimie. Il résulte de la présence de piles à combustible locales implantées dans la membrane (5).

Pour étayer cette dernière proposition nous avons réalisé une membrane « pompe à sodium » de la manière suivante.

Une grille d'inox à mailles carrées, d'ouverture 200 μ, de diamètre de fil 120 μ, est isolée électriquement par enduction avec une résine epoxy, en ménageant les ouvertures. Elle est ensuite enduite au moyen d'un collodion de polychlorure de vinyle chargé d'une résine cationique en grains de diamètre inférieur à 40 μ. Après séchage les deux faces de la membrane sont abrasées au papier émeri fin, de manière à dénuder le métal par plages de 300 μ^2 environ, comme le montre, en vues de face et de profil, la figure.

On obtient ainsi un matériau qui présente simultanément une conductibilité ionique sélective et une conductibilité électronique d'une face à l'autre. Du noir de palladium est déposé électrochimiquement sur les parties métalliques à vif, en vue de catalyser les deux réactions d'oxydo-réduction suivantes :

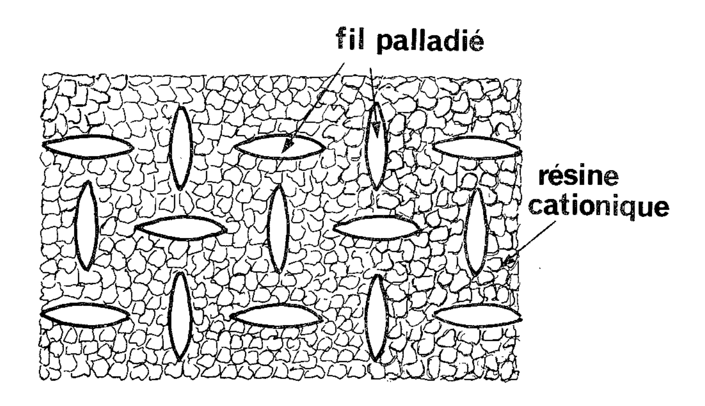
$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-, \quad \text{sur la face anodique}$$

et

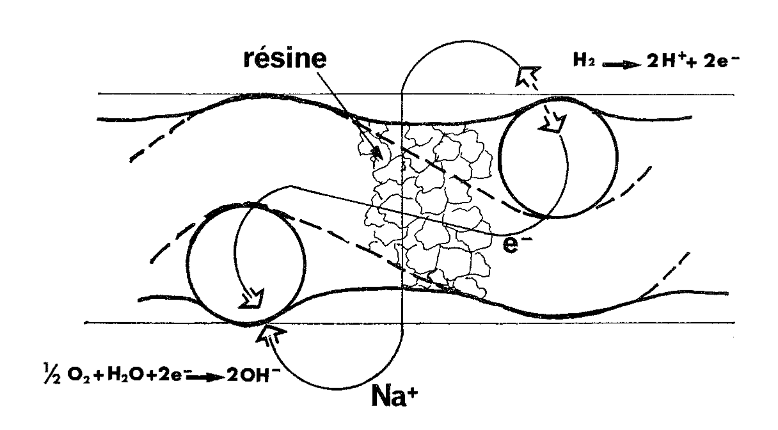
$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-, \quad \text{sur la face cathodique.}$$

Des disques de papier filtre de 40 mm de diamètre, 0,2 mm d'épaisseur, imbibés de 0,26 cm^3 d'une solution de NaCl N/10, sont appliqués sur chaque face et constituent les compartiments électrolytiques. L'hydrogène est admis à circuler dans un compartiment, l'oxygène dans l'autre. Après 6 h les papiers filtres sont détachés de la membrane et les teneurs en ions sodium sont déterminées.

Au temps initial la quantité d'ions sodium est la même dans chaque compartiment, c'est-à-dire $2{,}6.10^{-5}$ mole. En fin d'expérience le compartiment cathodique contient $4{,}0.10^{-5}$ mole, et le compartiment anodique $1{,}56.10^{-5}$ mole. Le rapport de la quantité de cet élément entre les deux compartiments est donc passé de 1 à 2,6. On peut constater



Vue de face



Coupe de la membrane

que la quantité totale était initialement de $5{,}2.10^{-5}$ mole et en fin d'expérience de $5{,}56.10^{-5}$ mole, soit un excès de $0{,}35.10^{-5}$ mole dû à un échange ionique avec la résine cationique constituant la membrane.

Notons que les électrolytes étant immobilisés dans des papiers filtres, il se produit un effet maximal de couche limite qui s'oppose au transport actif. Cette expérience a cependant le mérite de définir une structure de membrane active sur la base de considérations électrochimiques. Elle est transposable à des modèles plus proches des réalités biolo-

giques. Il suffit pour cela de remplacer l'hydrogène et l'oxygène par des systèmes oxydo-réducteurs organiques, et le catalyseur au palladium par des enzymes spécifiques. Il n'est pas exclu d'envisager la possibilité de réaliser une unité de dessalement fonctionnant sur ce principe, mais avec des électrolytes mobiles. Dans ce cas le transfert serait assuré, soit par des membranes mosaïques constituées de plages cationiques et de plages anioniques associées à des dipôles électrochimiques d'orientation convenable, soit par une succession de membranes ioniques transportant sélectivement et successivement le sodium puis le potassium. Un tel projet trouverait peut-être un champ d'application en néphrologie sous forme d'unité de « réabsorption » d'un rein artificiel de conception originale.

(*) Séance du 8 novembre 1976.

(1) D. A. Cadenhead, J. F. Danielli et M. D. Rosenberg, *Progress in Surface and Membrane Science*, Academic Press, 8, 1974, p. 230.

(2) C. Eyraud, J. Lenoir et P. Jenin, *Comptes rendus*, 275, série D, 1972, p. 2763.

(3) D. Thomas et G. Broun, *Biochimie*, 55, 1973, p. 643.

(4) P. Meares, *Membrane Separation Processes*, Elsevier, 1976, p. 380.

(5) C. Eyraud, J. Lenoir et P. Jenin, *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 1, 1974, p. 322-328.

Laboratoire de Chimie appliquée
et de Génie Chimique
de l'Université Claude Bernard,
Lyon I,
E.R.A. au C.N.R.S. n° 300,
B. P. n° 6 010,
69604 *Villeurbanne.*

ÉLECTROCHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction électrochimique de la diphényl-5.6 pyrazinone-2 et de dérivés méthylés.* Note (*) de Mmes **Yvette Armand** et **Line Boulares**, présentée par M. Georges Champetier.

La diphényl-5.6 pyrazinone-2 3 *a* et son dérivé N-méthylé 1 sont réduits électrochimiquement en dérivés dihydro-3.4 qui se réarrangent en dihydro-3.6; ces derniers sont eux-mêmes électroréductibles en tétrahydro-3. 4. 5. 6. La diphényl-2.3 méthoxy-6 pyrazine ne se comporte pas comme les alkyl- ou aryl-pyrazines : la réduction électrochimique fournit non pas le dérivé dihydro-1.4 mais le dérivé dihydro-4.5 qui se réarrange en dihydro-2.5, également électroréductible.

5,6-diphenyl 2-pyrazinone **3** *a and its N-methyl derivative* **1** *are electrochemically reduced to the 3,4-dihydro derivatives which isomerize into the 3,6-dihydro derivatives; the electrochemical reduction of these latter compounds leads to 3, 4, 5, 6-tetrahydro derivatives. 2,3-diphenyl 6-methoxy pyrazine has a behaviour different from that of alkyl- and arylpyrazines: the electrochemical reduction does not lead to a 1,4-dihydro derivative but to a 4,5-dihydro derivative which isomerizes into the 2,5-dihydro derivative, which is electrochemically reducible.*

Poursuivant nos études concernant la réduction électrochimique d'hétérocycles azotes en milieu hydro-organique [(1), (2)] nous avons examiné le comportement des composés **1**, **2**, **3**. Pour le composé **3** nous pensons que dans les milieux où nous opérons

(eau-méthanol), il prédomine sous la forme pyrazinone **3** *a* car d'une part son spectre ultraviolet est proche de celui de **1**, différent de celui de **2**, et d'autre part, dans le cas où R = H, il a été montré (3) que le composé prédomine sous la forme pyrazinone.

Résultats. — (A) *Polarographie.* — En milieu eau-méthanol 50-50 (v-v) **1** présente entre pH 1 et 14 une vague cathodique d'environ 2 F, de $E_{1/2}$ variant avec le pH :

pH	1	3	5	7	9	11	13
1	0,55	0,69	0,85	0,99	1,12	1,16	1,21
2	0,50	0,69	0,86	1,04	1,12	–	–
3	0,55	0,69	0,84	0,98	1,11	1,38	–

$-E_{1/2} = f(\text{pH})$; $c = 5.10^{-4}$ M; CH_3OH 50 %.

Il en est de même pour **2**, la vague étant déformée à pH > 11. Dans le cas de **3** on observe également une vague cathodique de 2 F jusqu'à pH 10 environ; au-delà de ce pH sa hauteur diminue progressivement et est très faible à pH 13,5. Le pK de **3** mesuré par spectrophotométrie est égal à 7,75. Nous pensons que l'ion de **3** n'est pas électroréductible et que la vague observée en milieu alcalin est celle de **3** obtenu par recombinaison en surface de l'ion avec H^+.

Pour les trois composés, en milieu acide, la vague de 2 F est suivie d'une vague catalytique dont la hauteur diminue lorsque le pH croît (elle n'existe plus à pH > 5 pour **1** et **3** et à pH > 10 pour **2**).

(B) *Électrolyses.* — (*a*) *composé* **1**. Une électrolyse préparative en milieu alcalin sur 524 mg (v = 100 ml; CH_3OH 75 %; NaOH 0,1 N; E = –1,35 V) fournit après consom-

mation d'environ 2 électrons par molécule un solide (430 mg; F 164°) dont l'analyse et le spectre RMN montrent qu'il s'agit de la dihydro-3.6 diphényl-5.6 méthyl-1 pyrazinone-2 **4**. RMN ($CDCl_3$) : massif entre 7 et 8 (−10 H, C_6H_5-), massif entre 5,4 et 5,7 $\left(1\ H,\ C_6H_5-\underline{C}H\!\!<\right)$, massif entre 4,1 et 5,1 (2H, $-NH-C\underline{H}_2-CO-$), 2,93 (3H, $C\underline{H}_3$) 10^{-6}.

4 présente une vague cathodique de 2 F, déformée en milieu alcalin, de $E_{1/2}$ proches de ceux de **1** (ex : pH = 7, $E_{1/2} = -1{,}16$ V). Cette vague correspond à la réduction en tétrahydro-3.4.5.6 diphényl-5.6 méthyl-1 pyrazinone-2 **5** (F 90° dec.) comme le montre une électrolyse préparative à pH 3 sur 528 mg de **4** (v = 100 ml; CH_3OH 60 %; E = −1,2 V; rdt 50 %).

(*b*) composé **3**. — Son comportement est voisin de celui de **1**. Une électrolyse préparative à pH 7,3 sur 1 g (v = 200 ml; CH_3OH 50 %; E = −1,1 V) fournit après consommation d'environ 2 électrons par molécule 200 mg de dihydro-3.6 diphényl-5.6 pyrazinone-2 **6** (F 190° dec.) comme le montrent l'analyse et le spectre de RMN ($CDCl_3 + D_2O$) : massif entre 7 et 8,1 (10 H, C_6H_5-), massif entre 5,8 et 6,1 $\left(1\ H,\ C_6H_5C\underline{H}\!\!<\right)$, massif entre 4,3 et 4,7 (2 H, $-HN-C\underline{H}_2-CO-$) 10^{-6}.

6 est électroréductible : il présente une vague de 2 F de $E_{1/2}$ voisin de celui de **3** (ex : pH = 7,0; $E_{1/2} = -1{,}23$ V). Une électrolyse préparative à E = −1,15 V sur 1 g de **3** (v = 200 ml; CH_3OH 50 %; pH = 7,3) a permis d'obtenir avec un faible rendement la tétrahydro-3.4.5.6 diphényl-5.6 pyrazinone-2 **7** (F 180° dec).

(*c*) Bien que **2** soit une pyrazine, on n'observe pas un comportement voisin de celui de la diphényl-2.3 pyrazine ([2]). En effet, une électrolyse préparative sur 524 mg en milieu alcalin (v = 100 ml; NaOH 0,1 N; CH_3OH 80 %; E = −1,70 V) fournit après consommation d'environ 2 électrons par molécule, 180 mg de dihydro-2.5 diphényl-2.3 méthoxy-6 pyrazine **8** (F 125°). RMN ($CDCl_3$) massif entre 6,9 et 8 (10 H, C_6H_5-), massif entre 5,8 et 6,2 $\left(1\ H,\ C_6H_5C\underline{H}\!\!<\right)$, massif entre 3,9 et 4,9 $\left(2\ H,\ >\!N-C\underline{H}_2-\right)$, 3,73 (s, $-OCH_3$). 10^{-6}. A pH = 7,3 **8** présente deux vagues cathodiques de 2 F ($E_{1/2} = -1{,}2$ V; −1,42 V) que nous attribuons à la réduction des doubles liaisons, successivement en 3-4 puis en 1−6.

Mécanisme de réduction. — Les produits obtenus après réduction par ($2\,e^- + 2\,H^+$) sont analogues pour **1**, **2** et **3**; comme **3** prédomine sous la forme 3 *a* et que les composés **1** et **2** ont des $E_{1/2}$ très voisins, nous pensons que l'entité réduite dans le cas de **3** est la pyrazinone **3** *a*.

1 ($R=CH_3$) $\xrightarrow[\longleftarrow]{2e^-+2H^+}$ $\xrightarrow{k_1}$ 4 ($R=CH_3$) $\xrightarrow{2e^-+2H^+}$ 5

3 ($R=H$) 6 ($R=H$) 7

Schéma 1

Les composés isolés **4**, **8** et **6** ne sont pas les produits primaires de réduction puisque leur polarogramme n'apparaît pas sur ceux respectivement de **1**, **2** et **3**. Dans les trois cas la voltamétrie cyclique montre que le produit primaire de réduction est oxydable.

Schéma 2 [*voir* (²)].

Ainsi pour **1** et **2** en milieu alcalin (CH_3OH 50 %; NaOH 0,1 N; $v = 0,1$ V.s^{-1}) on observe , lors du balayage retour un pic anodique respectivement à $E_p = -0,2$ V et $E_p = -0,37$ V; pour **3** à pH = 7,6 (CH_3OH 25 %; $v = 0,1$ V.s^{-1}) on note un pic anodique à $E_p = -0,12$ V. L'écart important $\Delta E_p = -1,38$ V observé entre le pic cathodique de **2** et le pic anodique de son produit primaire de réduction exclut la formation d'une dihydro-1.4 pyrazine.

Schéma 3

Ces résultats permettent de proposer le schéma 1 pour la réduction de **1** et **3** et le schéma 3 pour la réduction de **2**. Dans le schéma 2 nous rappelons le comportement électrochimique de la diphényl-2.3 pyrazine (²), comportement typique des alkyl- ou aryl-pyrazines. La présence du groupe OCH_3 modifie donc la répartition électronique d'une façon importante puisque le produit primaire de réduction n'est plus une dihydro-1.4 pyrazine.

(*) Séance du 27 octobre 1976

(¹) J. Pinson, J.-P. M'Packo, N. Vinot, J. Armand et P. Bassinet, *Can. J. Chem.*, 50, (10), 1972 p. 1581.
(²) J. Armand, K. Chekir et J. Pinson, *Can. J. Chem.*, 52, (23), 1974, p. 3971.
(³) R. H. Cox et A. A. Bothner By, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 1646.

Laboratoire
de Physicochimie des Solutions,
Université de Paris VI,
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

MÉTALLURGIE. — *Détermination des énergies de transformation* $\alpha' \rightarrow \gamma$, *de recristallisation et de croissance d'une structure inoxydable austénitique* (Cr = 16 % en poids Ni = 14 % en poids) *pour différentes teneurs en silicium, après écrouissage par laminage.* Note (*) de MM. **Nguyen Du** et **Pierre Guiraldenq**, présentée par M. Paul Bastien.

Les auteurs déterminent les énergies d'activation de croissance des grains d'aciers inoxydables austénitiques du type 16-14, à silicium variable. Ils montrent en particulier que la migration des joints est contrôlée par un mécanisme de diffusion en volume, indépendant de la teneur en silicium. En se basant sur les données de la diffusion des trois éléments de base (Fe, Cr, Ni), ils calculent les énergies de régénération de l'austénite à partir d'une martensite d'écrouissage et de recristallisation.

Authors have measured growth of grain activation energies for austenitic stainless steels (16 % Cr, 14 % Ni) *with different silicon content. They show, particularly, that migration of grain-boundaries is controlled by bulk diffusion mechanism, independent of silicon concentration. On the basis of diffusion constants for the three principal elements of the solid solution* (Fe, Cr, Ni), *they calculate restoration energy for austenite phase after mechanical martensitic transformation and the initial energy for recrystallization.*

Les cinétiques de migration des joints de grains dans le cas simple de bicristaux se caractérisent par des énergies d'activation qui sont du même ordre de grandeur, soit de celle de l'autodiffusion en volume, soit de celle de l'autodiffusion intergranulaire, suivant l'angle de désorientation [(1), (2)]. Mais, dans les solutions solides binaires, même diluées, les mécanismes deviennent complexes et dépendent alors fortement des zones de températures [(3), (4)]. Or, pour les aciers inoxydables, il est connu que le silicium, ajouté en assez faible quantité (0 < Si % en poids < 4), modifie fortement le facteur de fréquence en autodiffusion en volume et l'énergie d'activation d'autodiffusion intergranulaire [(5), (6)].

TABLEAU I

Composition des aciers (% en poids)

Alliage	C	Cr	Ni	Si	Mn	S + P
A..........	0,010	15,95	13,95	*0,07*	0,24	0,03
B..........	0,007	16,40	13,50	*0,89*	0,26	0,03
C..........	0,009	15,50	13,80	*4,15*	0,30	0,03

Dans cette Note, nous cherchons donc à préciser si la diffusion en volume et la diffusion intergranulaire prédominent dans les mécanismes de migration des joints de ces alliages, après déformation par laminage. La connaissance des constantes de diffusion permettra, de plus, de calculer les énergies de transformation $\alpha' \rightarrow \gamma$ et de recristallisation.

Les compositions des trois aciers inoxydables choisis sont données dans le tableau I.

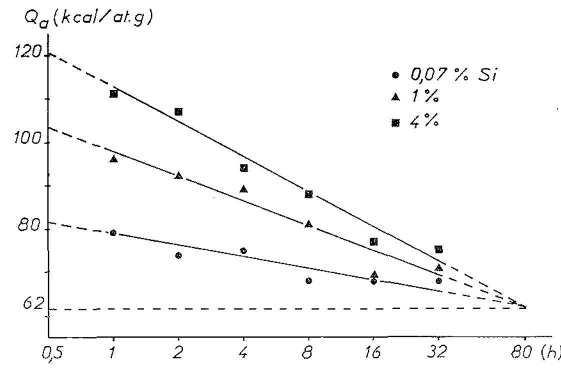
Les échantillons sont prélevés dans des tôles de 2 mm d'épaisseur, hypertrempées et laminées de 80 % à 20°C. Ils sont ensuite traités en tubes scellés sous vide, entre 850 et 1 150°C et trempés à l'eau, puis le diamètre moyen $\overline{D}$ des grains est mesuré par métallographie.

D'une façon générale, l'énergie d'activation apparente (Q_a) de croissance des grains est déterminée par les relations classiques :

$$\bar{D} = (K t)^n \quad \text{avec} \quad K = K_0 \exp(-Q_a/RT),$$
$$\bar{D} = [K_0 \exp(-Q_a/RT)\, t]^n,$$

K_0 est une constante, t le temps de traitement à température T, R la constante des gaz parfaits.

Les droites Log $\bar{D} = f(\text{Log } t)$ et Log $\bar{D} = f(1/T)$ donnent l'exposant « n », caractéristique de la croissance des grains et l'énergie d'activation Q_a.



Évolution de Q_a en fonction du temps de traitement t pour les 3 teneurs en silicium.

Détermination de l'énergie de migration des joints d'austénite. — Dans le cas présent, nous avons trouvé pour « n » : 0,29 (0,07 % Si), 0,20 (1 % Si), 0,21 (4 % Si). Les résultats pour Q_a sont donnés sur la figure. On remarque que l'énergie d'activation est élevée pour les traitements courts mais qu'elle tend vers une valeur plus faible (62 kcal/at.g) et commune aux trois qualités pour des temps longs ($\simeq$ 80 h).

Nous expliquons ce résultat en décomposant l'énergie globale Q_a en plusieurs termes élémentaires : l'énergie de transformation Q_T (α' martensite $\rightarrow \gamma$), l'énergie de recristallisation Q_R de l'austénite seulement écrouie, enfin l'énergie Q_C de croissance des grains γ, ($Q_a = Q_T + Q_R + Q_C$).

Tableau II

[(6), (7)]	Q_v (kcal/at.g)			Q_j (kcal/at.g)		
	^{51}Cr	^{63}Ni	^{59}Fe	^{51}Cr	^{63}Ni	^{59}Fe
A (0,07 % Si).............	60	65	62	46	41,5	58,5
B (0,9 % Si)..............	60	65	62	41	43,5	46,5
C (4,1 % Si)..............	60	65	62	66	61,5	75

A une température donnée, supérieure à la température de transformation $\alpha' \rightarrow \gamma$ et de recristallisation de la phase γ, pour un temps de traitement court, les termes Q_T et Q_R sont importants dans le calcul de Q_a. Pour des temps longs, Q_T et Q_R deviennent de plus en plus négligeables devant Q_C; On a alors $Q_a \simeq Q_C$.

Nous avons cherché à déterminer Q_T, Q_R, Q_C en nous appuyant sur les constantes de diffusion en volume et aux joints pour les trois éléments fer, chrome et nickel dans les mêmes aciers [(6), (7)]. (tableau II).

Nous supposerons, en première approximation, que l'énergie d'activation Q_a^* de croissance des grains est égale à la contribution de tous les éléments d'addition de l'acier, c'est-à-dire en tenant compte des concentrations

$$Q_a^*(16\text{-}14) = 0{,}16\,Q(\mathrm{Cr}) + 0{,}14\,Q(\mathrm{Ni}) + 0{,}70\,Q(\mathrm{Fe}).$$

Nous calculons ainsi les énergies $Q_a^*(v)$ et $Q_a^*(j)$ correspondant respectivement aux deux mécanismes de diffusion en volume et aux joints des grains (tableau III).

TABLEAU III

$Q_a^*(v)$ et $Q_a^*(j)$ (en kcal/at.g) calculés d'après les références [(6), (7)]

Acier	$Q_a^*(v)$	$Q_a^*(j)$
A.	62	54
B.	62	45
C.	62	72

Or, les droites présentant Q_a en fonction de Log t convergent vers la valeur de 62 kcal/at.g. Comme nous l'avons dit précédemment, pour des temps longs (80 h), on admet que $Q_a \simeq Q_c$, d'où $Q_c = 62$ kcal/at.g.

L'énergie d'activation de croissance des grains mesurée correspond donc exactement à l'énergie d'activation globale de diffusion en volume $Q_a^*(v)$ des trois traceurs ^{59}Fe, ^{51}Cr, ^{63}Ni. La migration des joints de grains est donc ici *contrôlée par un mécanisme de diffusion en volume, et ceci quelle que soit la teneur en silicium.* Ainsi, la diffusion intergranulaire ne semble pas être le mécanisme essentiel.

DÉTERMINATION DES ÉNERGIES DE RECRISTALLISATION ET DE TRANSFORMATION $\alpha' \rightarrow \gamma$. — Pour des temps de traitements très courts (30 mn, par exemple) où l'on a

$$Q_a = Q_T + Q_R + Q_C,$$

on voit, au contraire, que le silicium a un effet important

$$Q_a(0{,}07\,\%\,\mathrm{Si}) = 82\,\mathrm{kcal/at.g}, \qquad Q_a(1\,\%\,\mathrm{Si}) = 105\,\mathrm{kcal/at.g},$$

$$Q_a(4\,\%\,\mathrm{Si}) = 120\,\mathrm{kcal/at.g}.$$

Pour l'acier A (0,07 % Si), après laminage, étant donné qu'il n'y a pas de martensite (contrôlé par diffraction X), on peut écrire : $Q_a(0{,}07\,\%\,\mathrm{Si}) = Q_R + Q_C$. Son énergie de recristallisation, avant le stade de croissance est donc égale à :

$$Q_R\,(0{,}07\,\%\,\mathrm{Si}) = Q_a - Q_C = 20\,\mathrm{kcal/at.g}.$$

En revanche les nuances à 1 % (B) et 4 % (C) sont légèrement déstabilisées par laminage à 20°C ($\gamma \rightarrow \alpha'$).

En supposant que Q_R est sensiblement le même pour trois nuances A, B, C, on peut alors déterminer l'énergie de transformation $\alpha' \rightarrow \gamma$:

$$Q_T(1\,\%) = Q_a - Q_R - Q_c = 23\,\mathrm{kcal/at.g},$$

$$Q_T(4\,\%) = 38\,\mathrm{kcal/at.g}.$$

Ces résultats montrent que la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma$ est plus difficile à se produire en présence d'un élément typiquement alphagène comme le silicium.

Nous pensons actuellement étendre ce travail à d'autres exemples, en particulier aux aciers inoxydables austénitiques pour différentes teneurs en carbone.

(*) Séance du 27 octobre 1976.

(1) B. B. Rath et Hsun Hu, *Trans. Met. A.I.M.E.*, 245, juillet 1969, p. 1577-1584.
(2) R. Viswanathan et C. L. Bauer, *Acta Met.*, 21, août 1973, p. 1099-1109.
(3) C. J. Simpson, K. T. Aust et W. C. Winegard, *Met. Trans.*, 2, avril 1971, p. 987-991.
(4) C. J. Simpson, K. T. Aust et W. C. Winegard, *Met. Trans.*, 2, avril 1971, p. 993-997.
(5) A. Desestret, M. Froment et P. Guiraldenq, *Mem. Sc. Rev.*, mai 1969, p. 389-405.
(6) A. Desestret, M. Froment et P. Guiraldenq, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1505.
(7) W. Assassa, *Thèse Doc. Ing.*, Lyon I, 1975, n° 70.60.62.

Laboratoire de Métallurgie Physique,
École centrale de Lyon,
B.P. n° 163
36, *route de Dardilly,*
69130 *Écully.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de la perméation membranaire de mélanges 1.3-butadiène-isobutène à l'aide de copolymères 1.3-butadiène-acrylonitrile : influence de la température.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Brun**, **Gérard Bulvestre** et **Michel Guillou**, présentée par M. Champetier.

Les caractéristiques de séparation de membranes en copolymère 1.3-butadiène-acrylonitrile lors de la perméation de mélanges 1.3-butadiène-isobutène sont étudiées en fonction de la température. Cette dernière favorise la perméation liquide-gaz (pervaporation) et défavorise, à pression amont et aval constantes, la perméation gazeuse. La sélectivité accuse une légère diminution lorsque la température augmente.

The effect of temperature during the permeation of 1,3-*butadiene-isobutene mixtures on the characteristics of separation of nitrile-butadiene rubber films has been studied. An increase of temperature enhances pervaporation, but is detrimental to gaseous permeation at constant upstream and downstream pressures. Temperature brings a light regression of the selectivity.*

INTRODUCTION. — La séparation de mélanges chimiques par diffusion sélective à travers une membrane peut constituer une solution originale à certains problèmes de fractionnement, notamment lorsqu'il s'agit de traiter un mélange azéotropique ou de séparer deux composés dont les températures d'ébullition sont voisines. Dans cette optique, nous avons

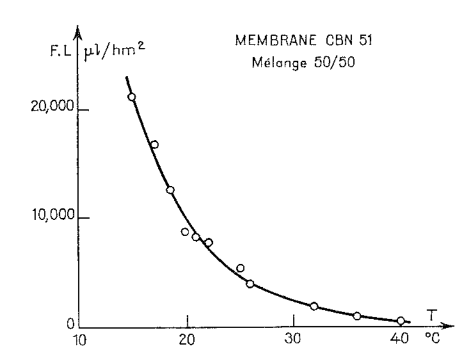


Fig. 1. — Perméation gazeuse isobare d'un mélange 1.3-butadiène-isobutène 50/50 en volumes, à travers un copolymère (CBN 51).

cherché quelles possibilités l'on avait de transposer au plan membranaire une opération de distillation extractive. Notre choix s'est porté sur la séparation du couple 1.3-butadiène-acrylonitrile, qui constitue l'analogue polymère d'un solvant utilisé lors de la distillation extractive du butadiène : l'acétonitrile.

Nous avons étudié l'influence de la température et de la pression en amont de la membrane sur le flux et la sélectivité, cette dernière étant définie par

$$\alpha = \frac{x'}{1-x'}\,\frac{1-x}{x},$$

x et x' représentant respectivement les fractions massiques du 1.3-butadiène en amont et en aval de la membrane. Une précédente étude ayant montré la constance du produit flux-épaisseur, nous utiliserons la variable F.L.

APPAREILLAGE. — Le dispositif expérimental se compose d'une cellule de diffusion thermorégulée dérivant de celle de Binning [(1), (2)]. La mesure du flux de perméat et le contrôle du rejet s'effectuent par volumétrie sur les vapeurs condensées à basse température. Les compositions et la charge et du perméat sont déterminées par chromatographie en phase gazeuse.

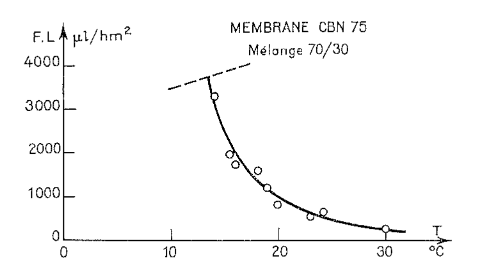


Fig. 2. — Perméation gazeuse isobare d'un mélange 1.3-butadiène-isobutène 70/30 en volumes, à travers un copolymère (CBN 75).

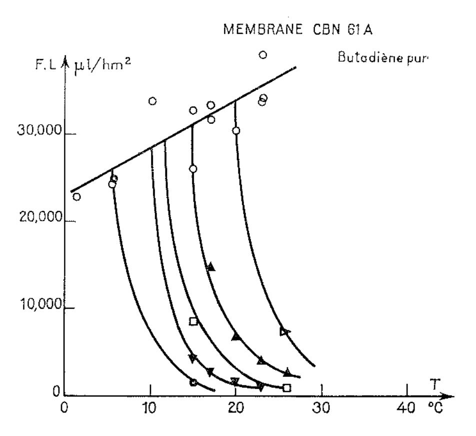


Fig. 3. — Perméation du 1.3-butadiène à travers un copolymère (CBN 61). Évolution de F.I en fonction de la température.

Les membranes sont réalisées à l'Institut français du Caoutchouc, par moulage sous presse d'un élastomère contenant 100 g de 1.3-butadiène et 51 g d'acrylonitrile (CBN 51), 61 g d'acrylonitrile (CBN 61) et 75 g d'acrylonitrile (CBN 75).

La réticulation a lieu au cours du moulage, grâce à l'incorporation préalable de 2 % de dicumylperoxyde. Les expériences ont été menées avec une pression de perméat de 80 mm de mercure.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LE FLUX DE PERMÉAT. — A pression constate (3) l'enthalpire libre d'une vapeur et par conséquent sa solubilité dans une phase polymère diminue rapidement lorsque la température croît à partir du point de rosée. Le flux de perméat doit donc également diminuer, contrairement à ce que l'on observe en pervapora-

tion, où une augmentation de température entraîne un accroissement d'enthalpie libre pour l'espèce diffusante, favorisant ainsi les flux de pervaporat [(4), (5), (6)].

Les figures 1 et 2 illustrent l'influence considérable de la température en perméation gazeuse à pression constante, un accroissement de 3°C à partir du point de rosée réduisant de moitié la valeur du flux (7).

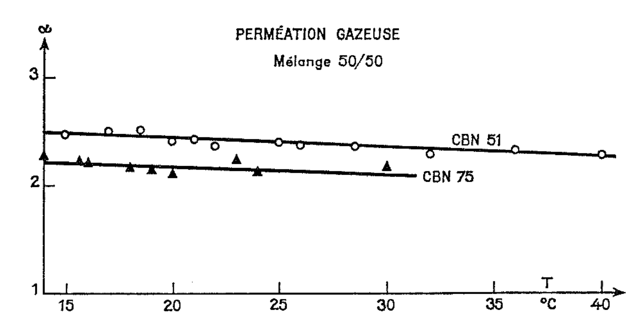


Fig. 4. — Évolution de la sélectivité en fonction de la température.

La figure 3 est constituée d'un réseau d'isobares limités à leur partie supérieure par la courbe de pervaporation.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA SÉLECTIVITÉ. — La figure 4 relative à deux types de membrane (CBN 51 et CBN 75) montre qu'une élévation de température entraîne une légère perte de sélectivité. Ce résultat est conforme à ceux que l'on rencontre dans la littérature [(4), (8)].

(*) Séance du 27 octobre 1976.

(1) R. C. BINNING, R. J. LEE, J. F. JENNINGS et E. C. MARTIN, *Ind. Eng. Chem.*, 53, n° 1, 1961, p. 47.
(2) D. R. PAUL et O. M. EBRA-LIMA, *J. of Appl. Polym. Sc.*, 14, 1970, p. 2201.
(3) G. GEE, *Quart. Rev. of the chem. Soc.*, 1, 1947, p. 265.
(4) G. J. VAN AMERONGEN, *Rubber Chem. and Techn.*, 37, 1964, p. 1065.
(5) N. N. LI, R. B. LONG et E. J. HENLEY, *Ind. Eng. Chem.*, 57, 1965, p. 3.
(6) F. VASSE, *Thèse*, Paris VI, 1974.
(7) J. P. BRUN, *Thèse*, Paris VI, 1974.
(8) Z. ZIOLKVSKI, J. KUBICA, M. KUCHARSKY et J. STELMASZEK, *J. Przemsl Chemiczny*, 46, n° 3, 1967, p. 156-159.

Laboratoire de Thermodynamique
et
d'Électrochimie des Matériaux,
Université Paris Val-de-Marne,
avenue du Général-de-Gaulle,
94010 *Créteil.*

CHIMIE THÉORIQUE. — *Groupe de symétrie des cumulènes.*

Note (*) de M. **Maurice Cocordano**, transmise par M. Jean Barriol.

A partir d'un modèle de mécanique quantique très simple mais bien adapté aux applications pédagogiques : utilisation des formules de Coulson (dérivées de la théorie de Hückel), nous arrivons à rendre compte du fait que le groupe de symétrie des cumulènes $H_2C(=C=)_nCH_2$ est soit D_{2h} quand n est pair, soit D_{2d} quand n est impair.

A very simple quantum mechanical model accounts for the fact that the symmetry group of cumulenes is either D_{2h} when n is even, or D_{2d} when n is odd.

We simply use Coulson's formulae which are derived from the Hückel Theory and are well adapted for pedagogical purposes.

Il est bien connu que les cumulènes $H_2C(=C=)_nCH_2$ appartiennent soit au groupe de symétrie D_{2d} lorsque n est impair, soit au groupe de symétrie D_{2h} lorsqu'il est pair ([1]). De nombreux calculs ont déjà été effectués sur ces molécules par la méthode de Hückel ([2]) ou par des méthodes beaucoup plus élaborées ([3]). Notre but n'est donc pas de reprendre ces calculs mais de justifier d'une manière générale, à partir d'un modèle très simple, le fait que le groupe de symétries des cumulènes dépende de la parité de n. Pour cela nous avons utilisé les formules de Coulson ([4]) qui sont déduites de la méthode de Hückel ([5]) et se prêtent bien à des applications pédagogiques.

Nous supposerons donc que toutes les intégrales d'échange entre atomes liés sont égales à β ou nulles lorsque les atomes ne sont pas adjacents et que toutes les intégrales coulombiennes sont égales à α. De plus, nous traiterons séparément les systèmes électroniques π_1 et π_2 des cumulènes.

Expression de l'énergie de l'état fondamental des électrons π. — L'énergie e_j du j-ième niveau π d'un système conjugué à N atomes de carbone est donnée par ([4]) :

$$e_j = \alpha + 2\beta \cos\frac{j\pi}{N+1}.$$

Lorsque N est pair (N = 2 K), les niveaux moléculaires e_j sont alors doublement occupés et l'énergie E_π de l'état fondamental est

$$E_\pi = 2\sum_{j=1}^{K}\left(\alpha + 2\beta\cos\frac{j\pi}{2K+1}\right) = 2K\alpha + 4\beta\sum_{j=1}^{K}\cos\frac{j\pi}{2K+1}.$$

Lorsque N est impair (N = 2 K+1), le dernier niveau de l'état fondamental est simplement occupé et on a

$$E_\pi = 2\sum_{j=1}^{K}\left(\alpha + 2\beta\cos\frac{j\pi}{2K+2}\right) + \alpha + 2\beta\cos\frac{(K+1)\pi}{2K+2}$$
$$= (2K+1)\alpha + 4\beta\sum_{j=1}^{K}\cos\frac{j\pi}{2K+2}.$$

On démontre facilement, en ne prenant que la partie réelle de $\sum_{j=1}^{r} e^{ij\theta}$, que

$$\sum_{j=1}^{r}\cos j\theta = \frac{1}{2}\left[\frac{\cos r\theta - \cos(r+1)\theta}{1-\cos\theta} - 1\right].$$

On a donc, après simplifications :

— lorsque N est pair

$$E_\pi = N\alpha + 2\beta\left[\frac{1}{\sin\{\pi/[2(N+1)]\}} - 1\right],$$

— et lorsque N est impair

$$E_\pi = N\alpha + 2\beta\left[\frac{1}{\mathrm{tg}\{\pi/[2(N+1)]\}} - 1\right].$$

Application aux cumulènes. — Dans les cumulènes les atomes de carbone sont hybridés *sp*, sauf les terminaux qui sont hybridés sp_2. On a donc deux systèmes conjugués π_1 et π_2. Nous bornerons nos calculs à ces seuls électrons π, en supposant le squelette σ rigide, et sans tenir compte de l'interaction des deux systèmes π_1 et π_2.

Théoriquement chaque molécule peut exister sous deux formes :

— les groupements CH_2 sont dans le même plan et la molécule appartient au groupe de symétrie D_{2h};

— les groupements CH_2 sont dans deux plans orthogonaux et la molécule appartient au groupe de symétrie D_{2d}.

Il va donc falloir que nous calculions l'énergie totale $\pi_1 + \pi_2$ de l'état fondamental de chaque forme de l'alternative.

Soit N le nombre d'atomes de carbone hybridés *sp*; on a, en tout, $2N+2$ électrons π qui se répartissent sur les systèmes conjugués π_1 et π_2 des formes D_{2h} et D_{2d} comme le représente la figure.

N+2π1 électrons
H H
C—C-------C—C
H H
Nπ2 électrons
D2h

N+1π1 électrons
H H
C—C-------C—C
H H
N+1π2 électrons
D2d

Répartition des électrons π dans les configurations D_{2h} et D_{2d}.

Si N est pair (N = 2K). — La configuration la plus stable, D_{2h} a un nombre pair d'électrons ($2K$ et $2K+2$) sur les systèmes π_1 et π_2. La configuration D_{2d} a $2K+1$ électrons sur chaque système. On en déduit aisément les énergies totales π_1 et π_2 des deux formes :

$$E(D_{2h}) = -4\beta + 2\alpha(N+1) + 4\beta\left[\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\sin\{\pi/[2(N+1)]\}} + \frac{1}{\sin\{\pi/[2(N+3)]\}}\right)\right],$$

$$E(D_{2d}) = -4\beta + 2\alpha(N+1) + \frac{4\beta}{\mathrm{tg}\{\pi/[2(N+2)]\}}.$$

Si N est impair (N = 2K + 1). — La configuration la plus stable, D_{2d} a un nombre pair d'électrons ($2K+2$) sur chaque système. La configuration D_{2h} a un nombre impair ($2K+3$ et $2K+1$) d'électrons sur les systèmes π_1 et π_2. On a alors

$$E(D_{2d}) = -4\beta + 2\alpha(N+1) + \frac{4\beta}{\sin\{\pi/[2(N+2)]\}}.$$

$$E(D_{2h}) = -4\beta + 2\alpha(N+1) + 4\beta\left[\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\mathrm{tg}\{\pi/[2(N+1)]\}} + \frac{1}{\mathrm{tg}\{\pi/[2(N+3)]\}}\right)\right].$$

D'après ces différentes formules, la plus grande stabilité d'une configuration est liée à la présence d'une fonction $\sin^{-1}$ au lieu de tg^{-1}, cette fonction $\sin^{-1}$ apparaissant quand le nombre d'électrons est pair pour chaque système π.

Étudions les fonctions

$$f(x)=\sin^{-1}\left(\frac{\pi}{2x}\right),$$

et

$$g(x)=\mathrm{tg}^{-1}\left(\frac{\pi}{2x}\right)=f(x).\cos\left(\frac{\pi}{2x}\right),$$

dans l'intervalle $1 < x < \infty$ qui correspond à $0 < \pi/2x < \pi/2$.

Nous avons constamment : $g(x) < f(x)$.

Les deux fonctions ont la même asymptote : $y = 2x/\pi$.

Les dérivées premières et secondes conservent le même signe dans tout l'intervalle d'étude

$$f'(x)=\frac{\pi}{2x^2}\frac{1}{\sin^2(\pi/2x)}\cos\left(\frac{\pi}{2x}\right)>0,$$

$$g'(x)=\frac{\pi}{2x^2}\;\frac{1}{\sin^2(\pi/2x)}>0,$$

$$f''(x)=\frac{\pi}{x^3\sin^3(\pi/2x)}\left[\frac{\pi}{x}\sin^4\left(\frac{\pi}{4x}\right)+\left[\frac{\pi}{2x}-\sin\left(\frac{\pi}{2x}\right)\right]\cos\left(\frac{\pi}{2x}\right)\right]>0,$$

$$g''(x)=\frac{\pi}{x^3\sin^3(\pi/2x)}\left[\mathrm{tg}\left(\frac{\pi}{2x}\right)-\frac{\pi}{2x}\right]\cos\left(\frac{\pi}{2x}\right)<0,$$

Du signe des dérivées secondes, nous déduisons que

$$\frac{1}{2}[f(a)+f(b)]>f\left(\frac{a+b}{2}\right),$$

$$\frac{1}{2}[g(a)+g(b)]<g\left(\frac{a+b}{2}\right).$$

Comme $g(x) < f(x)$, il s'ensuit que

$$\frac{1}{2}\left[\mathrm{tg}^{-1}\left(\frac{\pi}{2(N+1)}\right)+\mathrm{tg}^{-1}\left(\frac{\pi}{2(N+3)}\right)\right]<\mathrm{tg}^{-1}\left(\frac{\pi}{2(N+2)}\right)<\sin^{-1}\left(\frac{\pi}{2(N+2)}\right)$$

$$<\frac{1}{2}\left[\sin^{-1}\left(\frac{\pi}{2(N+1)}\right)+\sin^{-1}\left(\frac{\pi}{2(N+3)}\right)\right].$$

D'après ces inégalités, la configuration D_{2h} est donc bien plus la plus stable quand N est pair et la moins stable quand N est impair.

Le modèle proposé est volontairement très simple :

– il ne tient pas compte de l'interaction entre les systèmes π_1 et π_2,

– toutes les intégrales d'échange sont prises égales; il en est de même pour les intégrales coulombiennes,

– les liaisons CH n'entrent pas dans les calculs,

mais il rend compte de la stabilité relative des deux configurations possibles des cumulènes. De plus, lorsque N est grand, comme $f(x)$ et $g(x)$ ont la même asymptote, les deux configurations auront des énergies équivalentes ce qui n'était pas prévu par les règles de Vant'Hoff mais qui rejoint les conclusions des calculs de Dunitz ([2]), Hoffmann ([6]) et Ukrainskii ([7]).

(*) Séance du 8 mars 1976.

([1]) *Voir* par exemple : P. CADIOT, W. CHODKIEWICZ et J. RAUSS-GODINEAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 2176; N. FISCHER, *The Alkenes*, Interscience Publishers, New York, 1964, p. 1025; B. PULLMAN et G. BERTHIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, p. 145.

([2]) J. D. DUNITZ et L. E. ORGEL, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1328.

([3]) *Voir* par exemple : R. G. PARR et G. R. TAYLOR, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 497; R. PARISER et R. G. PARR, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466; J. A. POPLE, *Trans. Farad. Soc.*, 49, 1953, p. 1375; E. M. SHUSTOROVICH et V. L. LEBEDEV, *Zh. Strukt. Khimii*, 8, 1967, p. 368; Y. A. KRUGLYAK et DYADYUSHA *Theoret. Chim. Acta*, 12, 1969, p. 344; I. A. MISURKIN et A. A. OVCHINNIKOV, *Theoret. Chim. Acta*, 13, 1969, p. 115; L. J. WEIMANN et R. E. CHRISTOFFERSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 2074.

([4]) C. A. COULSON, *Proc. Roy. Soc.*, A 169, 1939, p. 413.

([5]) E. HUCKEL, *Z. Phys.*, 70, 1931, p. 204.

([6]) R. HOFFMANN, *Tetrahedron*, 22, 1966, p. 521.

([7]) I. I. UKRAINSKII, *Int. J. Quant. Chem.*, 6, 1972, p. 473.

Laboratoire de Chimie-Agrégation,
Université de Provence,
3, *place Victor-Hugo,*
13331 *Marseille Cedex* 03.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Complexation de la vitamine* B_6 *(pyridoxol) par le cation* Cd^{++} *: Étude par résonance magnétique du noyau* ^{13}C. Note de M. **Fernand Gallais**, Membre de l'Académie, MM. **Raymond Haran, Jean-Pierre Laurent** et Mme **Françoise Nepveu-Juras.**

Une étude de l'influence exercée par le cation Cd^{++} sur le spectre de résonance magnétique nucléaire (^{13}C) de la vitamine B_6 a été réalisée. Elle conduit à penser qu'aux pH voisins de 7 le pyridoxol réagit sous forme zwittérionique avec l'ion métallique pour former un chélate de stœchiométrie 1/1.

The influence exerted by the Cd^{++} *cation on the nuclear* (^{13}C) *magnetic resonance spectra of the* B_6 *vitamin has been studied. It appears that, at* pH *values close to* 7, *the pyridoxol reacts with the metallic ion as a zwitterion giving a* 1/1 *chelate.*

Les possibilités de complexation de la vitamine B_6 (pyridoxol) par des ions métalliques ont été peu explorées en dépit de l'intérêt propre à ce substrat sur le plan biologique [(1) à (5)]. Nous nous sommes proposé de préciser la nature des sites qui, dans la molécule de pyridoxol, sont susceptibles d'assurer la coordination à l'ion métallique. Au point de vue chimique, le problème revêt un double aspect lié aux faits que le pyridoxol peut, suivant le pH, se présenter sous plusieurs formes dépendant de l'état de protonation [(6), (7)] (cf. *fig.*) et que, au regard du centre métallique, il peut se comporter soit comme un coordinat monodentate soit comme un bidentate. Les résultats disponibles, essentiellement l'étude des équilibres de formation en milieu aqueux, ne fournissant pas de réponse directe à ces questions, nous avons tenté de les obtenir en faisant appel à la résonance magnétique du noyau ^{13}C.

(I) $\xrightarrow{pK_a=5,0}$ [(II) ⇌ (II′)] $\xrightarrow{pK_a=9,0}$ (III)

En fait l'étude de la déprotonation de la vitamine B_6 effectuée à l'aide de cette technique s'est révélée très fructueuse. Elle nous a permis d'établir que de pH = 2 à pH = 7 la déprotonation intéresse préférentiellement la fonction phénol portée par le carbone 5 et relativement peu la fonction pyridinium. Sans revenir sur l'analyse détaillée qui conduit à cette conclusion (8), nous pouvons en rappeler ici les éléments les plus significatifs. Dans le tableau I nous avons indiqué les valeurs des déplacements chimiques $\delta(C_i)$ à pH = 2,3 et à pH = 6,8 ainsi que la différence $\Delta(C_i)$ entre ces valeurs. Ces déplacements sont exprimés en hertz et repérés par rapport au signal du dioxanne utilisé comme étalon interne, un déplacement positif correspondant à une augmentation de la fréquence de résonance.

TABLEAU I

Influence de la déprotonation
sur les déplacements chimiques δ (C_i) (Hz) *des noyaux* ^{13}C *de la vitamine* B_6

i		2	3	4	5	6	7	8	9
B_6 δ (C_i)	pH = 2,3	1 432,5	1 590,0	1 675,0	1 950,0	1 722,0	−1 181,0	−191,0	−215,0
B_6 δ (C_i)	pH = 6,8	1 332,0	1 557,5	1 628,0	2 113,0	1 757,0	−1 155,0	−177,0	−237,5
B_6 Δ (C_i)	–	−100,5	−32,5	−47,0	163,0	−35,0	26,0	14,0	−22,5

TABLEAU II

Influence des ions Cd^{++}
sur les déplacements chimiques δ (C_i) (Hz) *des noyaux* ^{13}C *de la vitamine* B_6 *à* pH = 6,8

i		2	3	4	5	6	7	8	9
B_6	δ (C_i)	1 332,0	1 557,5	1 628,0	2 113,0	1 757,0	−1 155,0	−177,0	−237,5
$B_6 + Cd^{++}$ (1/1)	δ (C_i)	1 331,0	1 557,5	1 641,5	2 135,5	1 771,0	−1 157,5	−176,5	−231,0
	Δ (C_i)	−1,0	0	13,5	22,5	14,0	−2,5	0,5	6,5
$B_6 + Cd^{++}$ (1/2)	δ (C_i)	1 329,5	1 557,5	1 643,0	2 138,5	1 771,0	−1 159,0	−176,5	−230,5
	Δ (C_i)	−2,5	0	15,0	25,5	14,0	−4,0	0,5	7,0
$B_6 + Cd^{++}$ (1/3)	δ (C_i)	1 329,5	1 557,5	1 644,0	2 141,5	1 771,0	−1 159,0	−176,5	−229,5
	Δ (C_i)	−2,5	0	16,0	28,5	14,0	−4,0	−0,5	8,0

Les effets $\Delta(C_i)$ observés au niveau des noyaux C-5 et C-2 soit respectivement 163,0 et −100,5 Hz, sont très caractéristiques d'une déprotonation préférentielle de la fonction phénol ([9]) : l'équilibre tautomérique existant au voisinage de la neutralité est donc très fortement déplacé vers la forme zwittérionique (II') au détriment de la forme neutre (II) (cf. *fig.*).

L'étude des interactions avec l'ion Cd^{++} réside dans l'examen des spectres de résonance (^{13}C) de quatre échantillons constitués respectivement par du pyridoxol et par des mélanges pyridoxol-chlorure de cadmium en proportions variables ($B_6/Cd^{++} = 1/1$, 1/2 et 1/3) en solution dans l'eau lourde et à pH = 6,8. L'ion cadmium a été retenu pour cette première étude pour son aptitude à donner un complexe stable susceptible d'être isolé sous forme cristalline. La composition de ces cristaux, déterminée par analyse élémentaire (laboratoire de micro-analyse du C.N.R.S.) correspond à la formulation globale $C_8H_{11}NO_3$, $CdCl_2$.

Les résultats de l'étude du comportement du système B_6/Cd^{++} sont rassemblés dans le tableau II où nous avons indiqué successivement les valeurs des déplacements $\delta(C_i)$ et celles de la quantité $\Delta(C_i)$ égale à la différence des déplacements observés en présence et en l'absence d'ions Cd^{++} à pH = 6,8.

Nous remarquerons tout d'abord que l'introduction d'ions Cd^{++} se traduit par une perturbation systématique des conditions de résonance des noyaux C_i mais que les effets $\Delta(C_i)$ ainsi mis en évidence sont, dans l'ensemble, beaucoup moins importants que ceux qui sont associés à la déprotonation (tableau I). On peut en déduire que la présence des ions métalliques ne remet pas en cause les assignations retenues pour le pyridoxol seul ([6]). Ce dernier ne doit pas subir de modification importante de sa structure propre et réagit donc essentiellement sous forme zwittérionique.

Bien que relativement faibles les effets liés à l'introduction des ions Cd^{++} établissent des distinctions nettes entre les différents carbones. Les noyaux C-5, C-6, C-4 et C-9 sont les plus affectés, leur résonance est déplacée vers les fréquences hautes c'est-à-dire vers les champs faibles (déblindage); C-2 et C-7 subissent des effets moins importants et de signe opposé (blindage) tandis que C-3 et C-8 n'évoluent pratiquement pas. Ces résultats nous permettent de penser que la vitamine B_6 se comporte ici comme un coordinat bidentate par l'intermédiaire d'une des fonctions alcools (C-9 OH) et de la fonction phénol (C-5 OH), cette dernière se présentant d'ailleurs sous la forme déprotonée. Le déblindage mis en évidence au niveau des noyaux 5, 4 et 9 serait ainsi cohérent avec une diminution de leurs charges effectives du fait de la complexation. Remarquons enfin que l'augmentation de la proportion d'ions Cd^{++} n'est sensible que pour le carbone-5. On peut penser que cette situation est due à un déplacement lié à la complexation, de l'équilibre (II) $\rightleftarrows$ (II') par déprotonation de la forme neutre. Cette hypothèse serait également cohérente avec le léger déblindage du noyau C-2.

En définitive nous pensons pouvoir conclure que, aux pH voisins de 7, la vitamine B_6 réagit avec l'ion Cd^{++} sous forme zwittérionique pour former un chélate de stœchiométrie 1/1, la chélation se faisant au niveau de la fonction phénol déprotonée et d'une des fonctions alcool. Cette étude ne permet cependant pas de préciser si le complexe effectivement formé en solution est mono-ou polynucléaire.

(*) Séance du 15 novembre 1976.

(1) M. S. El-Ezaby et F. R. El-Eziri, *J. Inorg. nucl. Chem.*, 38, 1976, p. 1901.
(2) M. S. El-Ezaby et N. Gayed, *J. Inorg. nucl. Chem.*, 37, 1975, p. 1065.
(3) D. N. Chaturvedi et C. M. Gupta, *J. Inorg. nucl. Chem.*, 36, 1974, p. 2155.
(4) I. H. et W. C. Prudy, *J. Electroanal. Chem.*, 11, 1966, p. 302.
(5) M. E. Farago, M. M. McMillan, et S. S. Sabir, *Inorg. Chim. Acta*, 14, 1975, p. 207.
(6) D. E. Metzler et E. E. Snell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2431.
(7) P. N. Moorthy et E. Hayon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 2048.
(8) R. Haran, J.-P. Laurent et F. Nepveu-Juras, *Org. Magn. Res.* (sous presse).
(9) J. B. Stothers, *Carbon*-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York, 1972.

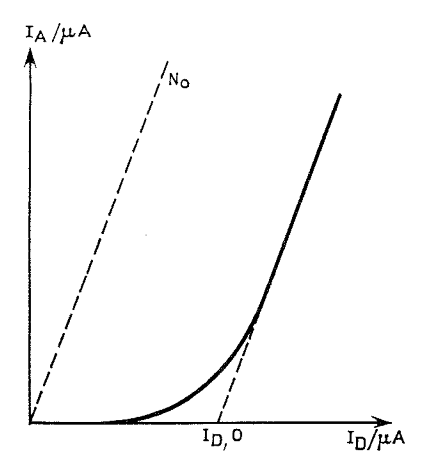
Laboratoire de Chimie
de Coordination du C.N.R.S.,
B.P. n° 4142,
31030 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage de traces de thiosulfate à l'aide d'une électrode tournante disque-anneau.* Note (*) de Mme **Yvette Robin** et MM. **Francis Pithon**, **Ryuishi Watanabe** et **Richard Combes**, présentée par M. Gaston Charlot.

Grâce à l'utilisation d'une électrode tournante à disque et anneau, il a été possible de doser du thiosulfate en solution aqueuse, en présence d'un large excès de sulfate ou non, jusqu'à des concentrations aussi basses que 10^{-7} M, alors que les méthodes classiques ne permettent que 10^{-4}-10^{-5} M.

Thiosulfate, at concentrations as low as 10^{-7} M *in aqueous solutions, has been titrated with a good accuracy, either in presence of an excess of sulfate or not. The classical method, which is limited to* 10^{-5} M, *has been improved by the use of a ring-disk electrode.*

Dans le cadre d'une étude plus générale réalisée au laboratoire, nous avons été amenés à doser de très petites quantités de thiosulfate en utilisant la réaction d'oxydation de celui-ci par l'iode.



Courbe donnant l'intensité d'anneau I_A en fonction de l'intensité de disque I_D dans le cas d'une substance qui réagit rapidement avec l'espèce produite au disque [d'après Albery (3)].

La méthode de titrage classique (1) permet de doser avec une bonne précision des solutions 10^{-3} M de thiosulfate. Par absorptiométrie, après transformation en SCN^-, cette limite peut être abaissée à 10^{-5} M (2).

Nous proposons ici une méthode permettant de déterminer des concentrations de thiosulfate allant de 10^{-5} à 10^{-7} M.

Principe. — Le principe repose sur l'exploitation des courbes donnant l'intensité du courant de disque en fonction du courant d'anneau pour une électrode plongeant dans la solution de thiosulfate à doser dans laquelle de l'iodure de potassium en excès a été dissous.

L'iode, produit par oxydation anodique au disque, ne donne un courant de réduction à l'anneau qu'à partir d'une intensité, supérieure à une valeur limite, qui correspond au flux de diffusion du thiosulfate.

La théorie, développée par Albery [3], montre que les courbes obtenues doivent être du type de celle représentée sur la figure, et qu'il existe une relation de proportionnalité entre le courant I_{D^0} et la concentration c du thiosulfate en solution

$$I_{D^0} = -n\,F\,k_d\,c,$$

où n, F ont les significations habituelles, et k_d dépend des caractéristiques de l'électrode.

Cette propriété a déjà été exploitée par d'autres auteurs [[4] à [7]] pour le dosage de traces de diverses substances minérales ou organiques.

TABLEAU

N°	Intervalle de concentration $C(S_2O_3^{2-})$ mol.l^{-5}	Pente des droites d'étalonnage $C(S_2O_3^{2-}) = f(I_{D^0}/\mu A)$	Vitesse de rotation (tr/mn)
1.	3.10^{-6}-10^{-5}	$0,75 \pm 0,02$	5 000
2.	6.10^{-7}-10^{-5}	$0,68 \pm 0,05$	»
3.	$1,2.10^{-6}$-$1,7.10^{-5}$	$0,75 \pm 0,03$	»
4.	6.10^{-7}-8.10^{-6}	$1,08 \pm 0,02$	3 000
5.	$1,2.10^{-6}$-$1,9.10^{-5}$	$1,09 \pm 0,06$	»
6.	$1,2.10^{-6}$-8.10^{-6}	$1,16 \pm 0,11$	»
7.	$1,2.10^{-7}$-$1,1.10^{-6}$	$1,11 \pm 0,07$	»

MODE OPÉRATOIRE. — L'électrode utilisée est une électrode « Tacussel type EAD 10 000 » reliée à un bipotentiostat « Bipad/A. » La cellule (Tacussel LRC 10) est de volume suffisant pour assurer une diffusion convective conforme aux équations de Levich [3].

Les solutions de thiosulfate ont été préparées par introductions successives, à l'aide d'une microseringue « Hamilton », de volumes connus de « Normadose Prolabo ».

Les solutions de KI, exactement 0,1 M, ont été préparées avant chaque essai à partir du produit « Merck » pour analyses.

Le potentiel d'anneau a été fixé à 0 mV/ECS et le domaine des intensités imposées au disque compris entre 0 et 100 µA; permettant ainsi de tracer, la droite de base en l'absence de thiosulfate, puis les différentes courbes obtenues par addition progressive de $S_2O_3^{2-}$.

RÉSULTATS. — L'ensemble des résultats obtenus pour des solutions de thiosulfate de concentrations comprises entre 5.10^{-7} et 2.10^{-5} M, à 20°C, en milieu KI 0,1 M, à un pH voisin de 5 et pour 2 vitesses de rotation de l'électrode (3 000 et 5 000 tr/mn), est rassemblé dans le tableau.

Ces résultats montrent que, compte tenu des incertitudes expérimentales, les courbes se recoupent d'une série de mesures à l'autre (il est difficile de dépasser un facteur 10 lors de la réalisation d'une même courbe d'étalonnage).

CONCLUSION. — La méthode utilisée a permis, moyennant certaines précautions de doser du thiosulfate jusqu'à des concentrations aussi basses que 10^{-7} M, et ceci sans être gênés ni par du sulfate en excès, comme l'ont montré certains essais, ni par les sulfites qui nécessitent un excès d'iode [8].

(*) Séance du 8 novembre 1976.

(1) G. CHARLOT, *Chimie Analytique Quantitative*, 6e éd., Masson, Paris, 1974.
(2) B. SÖRBO, *Biochim. Biophys. Acta*, 23, 1957, p. 412.
(3) W. ALBERY et M. HITCHMAN, *Ring-disc Electrodes*, Oxford Science Research Papers, Clarendon Press, Oxford 1971.
(4) S. BRUCKENSTEIN et D. JOHNSTON, *Anal. Chem.*, 36, 1964, p. 2186.
(5) W. ALBERY, S. BRUCKENSTEIN et D. JOHNSTON, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1966, p. 1938.
(6) B. SOTTY, *Thèse 3e cycle*, Grenoble, 1974.
(7) F. RAUWELL, *Thèse*, Paris, 1975.
(8) R. DUFRESNE, *Industrie Chimique*, 38, 1951, p. 274.

Y. R., R. W. et R. C. :
Laboratoire
d'Électrochimie analytique et appliquée,
L. A. 216,
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75231 *Paris;*
F. P. :
Société Solea-Tacussel,
72, *avenue d'Alsace,*
69100 *Villeurbanne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système* La_2O_2S-Ga_2S_3. Note (*) de M[elle] **Micheline Guittard**, M[mes] **Marie-Paule Pardo** et **Anne-Marie Loireau-Lozac'h**, présentée par M. Georges Champetier.

Construction du diagramme de phase par analyse thermique différentielle et diffraction de rayons X. Mise en évidence de $(LaO)_2Ga_{1,33}S_3$ quadratique, $(LaO)GaS_2$ orthorhombique et d'une troisième phase non identifiée. Ces trois composés présentent des décompositions péritectiques respectivement à 1 085, 1 045 et 850°C. L'eutectique est à 820°C pour une composition de $n = 0{,}90$ (n = atomes Ga/atomes Ga+La).

Study of the phase diagram by DTA *and* X *rays. Three phases are described:* $(LaO)_2\,Ga_{1,33}S_3$ *tetragonal,* $(LaO)\,GaS_2$ *orthorhombic and a third unknown phase. These three compounds have peritectic decomposition respectively at* 1,085, 1,045 *and* 850°C. *Eutectic is at* 820°C *for a composition with* $n = 0{,}90$ (n Ga *atoms*/(Ga *atoms* + La *atoms*)).

Les systèmes formés entre les oxysulfures des lanthanides $(LO)_2S$ et les sulfures métalliques n'ont pas été étudiés jusqu'ici. On peut cependant prévoir la formation d'oxysulfures mixtes à deux éléments métalliques, présentant des structures en feuillet et dans lesquels des feuillets [LO] de symétrie hexagonale ou quadratique, plus ou moins déformés, alternent avec des feuillets formés par le second métal et le soufre. C'est par exemple le cas des composés $LOBiS_2$ et $LOSbS_2$ récemment décrits [(1), (2)]. Nous montrerons dans cette Note que trois phases intermédiaires existent dans le système $(LaO)_2S$-Ga_2S_3, qui se rattachent au schéma général des composés à feuillets [LO].

Toutes les compositions du système $(LaO)_2S$-Ga_2S_3 sont obtenues par union de l'oxysulfure de lanthane et du sulfure de gallium. L'oxysulfure $(LaO)_2S$ est préparé par combinaison de La_2O_3 préalablement calciné et de La_2S_3, à 800°C, en ampoule scellée. Son point de fusion, congruent, est de 1 940°C.

Le sulfure de gallium, $Ga_2S_3\ \alpha$, est préparé par action de l'hydrogène sulfuré sur GaO.OH à 750°C. Son point de fusion, congruent, est de 1 090°C.

Les mélanges de $(LaO)_2S$ et de Ga_2S_3, bien homogénéisés, sont chauffés en ampoule scellé entre 1 000 et 1 100°C. Après une heure de chauffage, le refroidissement jusqu'à la température ambiante est effectué soit par trempe, soit par refroidissement lent. Par trempe, on observe deux phases cristallisées, l'une, A, de composition proche de $n = 0{,}40$, la seconde, B, proche de $n = 0{,}50$ tandis que des matériaux vitreux apparaissent entre $n = 0{,}60$ et $n = 0{,}80$. Par refroidissement lent, les deux phases cristallisées précédentes sont toujours observées, et à la place du verre apparaît une troisième phase cristallisée, C, de composition proche de $n = 0{,}70$. Nous désignons par n le rapport du nombre d'atomes de gallium au nombre total d'atomes métalliques.

Diagramme de phase. — Les courbes d'analyse thermique en température croissante et décroissante sont obtenues à l'aide d'un micro-analyseur thermique différentiel type Mazières, à la vitesse de variation de température de 300°/h. On utilise des échantillons de 10 à 20 mg, contenus dans des ampoules de silice de 50 mm^3.

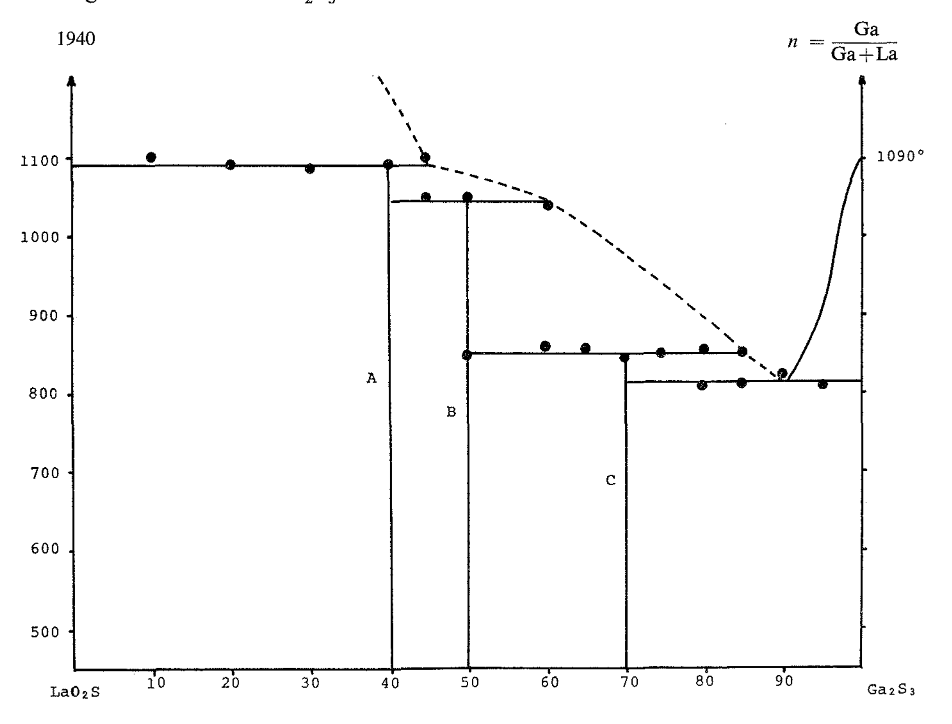
On note, sur les courbes d'ATD (*fig.*), un invariant à 1 085°C entre les compositions $n = 0{,}10$ et $n = 0{,}45$, dont l'intensité est maximale vers $n = 0{,}33-0{,}40$. Nous l'attribuons à la décomposition péritectique de la phase A.

Entre $n = 0,40$ et $n = 0,60$, un second invariant est observé à la température de 1 045°C, qui passe par un maximum d'intensité à $n = 0,50$. Il correspond à la décomposition péritectique de la phase B.

Entre $n = 0,50$ et $n = 0,85$ un invariant à 855°C dont le maximum se situe vers $n = 0,70$, est lié à la décomposition péritectique de la phase C.

Enfin, de $n = 0,75$ à $n = 0,95$, est observé l'invariant dû à l'eutectique, situé à $n = 0,90$ et à la température de 825°C.

Les liquidus ne sont observés, au cours du refroidissement, que dans la région du diagramme riche en Ga_2S_3.



Études structurales. — Des monocristaux de la phase A ont été obtenus par chauffage d'un mélange en parties égales de sa poudre et de bromure de potassium, à 900°C pendant 8 jours.

Des monocristaux de la phase B ont été isolés par triage, directement dans la masse obtenue après fusion et refroidissement lent. Aucun monocristal de la phase C n'a encore été préparé, en dépit du recours à diverses méthodes.

Phase A. — Le type structural de cette phase se retrouve pour tous les lanthanides légers du lanthane au gadolinium. C'est un cristal du dérivé du cérium qui a été soumis à l'examen cristallographique.

Les diagrammes de Weissenberg montrent un réseau quadratique : $a = 4,10$ Å; $c = 18,36$ Å. Les réflexions $h\,k\,l$ n'existent que pour $h+k = 2\,n$, et deux groupes d'espace sont possibles : P $4/n$ et P $4/n$ mm. La seule composition compatible avec la

maille, les masses volumiques calculée et expérimentale, la géométrie attendue d'un composé en feuillet quadratique et les données de l'analyse thermique est $(CeO)_2Ga_{1,33}S_3$. La masse volumique calculée avec deux motifs par maille est de 5,35 g.cm^{-3}. Il faut admettre dans ce cas que les atomes de gallium occupent quatre sites du réseau de façon désordonnée, puisqu'aucune réflexion de surstructure n'a été observée. On sait que plusieurs dérivés soufrés et séléniés du gallium présentent un semblable arrangement désordonné, en particulier $La_6Ga_{10/3}S_{14}$ [3] et la forme de haute température de Ga_2S_3 obtenue par trempe (type wurtzite) [4].

Les paramètres du dérivé du lanthane $(LaO)_2Ga_{1,33}S_3$, évalués sur diffractogramme, valent : $a = 4,13$ Å; $c = 18,50$ Å.

PHASE B. — Le type structural de cette phase n'a pas été retrouvé pour les autres terres rares, et il est ainsi caractéristique du lanthane. Par examen en chambre de Weissenberg on trouve une maille orthorhombique avec : $a = 5,55$ Å; $b = 5,78$ Å; $c = 11,41$ Å. Les réflexions observées vérifient les conditions : $0\,k\,l$ avec $l = 2\,n$ et $h\,k\,0$ avec $k = 2\,n$.

Les groupes d'espace possibles sont $P\,c\,n\,a$ et $P\,c\,2\,a$ (groupes n° 50 et 32).

Ces données confirment la formule $(LaO)\,GaS_2$, qui résulte du diagramme de phase. La masse volumique calculée avec deux motifs par maille est de 5,24 g.cm^{-3}.

Cette maille présente des données géométriques compatibles avec une structure en feuillets. En effet les paramètres a et b sont peu différents de $a_0\sqrt{2}$, où a_0 est précisément l'arête de la base quadratique des composés en feuillets (LaO).

Une étude structurale complète de ces deux composés est actuellement en cours.

PHASE C. — Aucun argument ne nous permet d'envisager pour ce composé une structure en feuillets. En effet, la faible proportion de groupements (LaO) par rapport aux atomes de gallium et de soufre qui résulte de la composition semble *a priori* exclure l'existence de tels feuillets. L'étude sur monocristal est nécessaire pour conclure en ce domaine.

(*) Séance du 27 octobre 1976.

(1) R. CÉOLIN et N. RODIER, *Acta Cryst.*, B 32, 1976, p. 735.

(2) M. P. PARDO, R. CÉOLIN et M. GUITTARD, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 735.

(3) M. PATRIE et M. GUITTARD, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1136; G. COLLIN, J. ÉTIENNE, J. FLAHAUT, M. GUITTARD et P. LARUELLE, *Rev. Chim. Min.*, 10, 1973, p. 225-238.

(4) G. COLLIN, J. FLAHAUT, M. GUITTARD et A. M. LOIREAU-LOZAC'H., *Mat. Res. Bull.*, 11, 1976 p. 285-292.

Laboratoire de Chimie minérale structurale,
associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques,
Université René-Descartes,
4, avenue de l'Observatoire,
75270 Paris Cedex 06.

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des monophosphates de type langbéinite.* Note (*) de MM. **Abdelhamid Boudjada** et **René Perret**, présentée par M. Louis Néel.

Les monophosphates $M^{I}SrM_2^{III}(PO_4)_3$ et $M^{I}BaM_2^{III}(PO_4)_3$, avec M^{I}; Rb, Cs, et Tl; M^{III} : Cr et Fe, ont été préparés par réaction thermique; ce sont des composés qui cristallisent dans une maille cubique de type langbéinite.

The monophosphates $M^{I}SrM_2^{III}(PO_4)_3$ *and* $M^{I}BaM_2^{III}(PO_4)_3$, M^{I} = Rb, Cs *and* Tl; M^{III} = Cr *and* Fe, *have been prepared by thermic reaction; these compounds crystallize with a langbeinite-type cubic cell.*

La langbéinite, forme naturelle du sulfate double de potassium et magnésium $K_2Mg_2(SO_4)_3$, est un composé cubique dont la structure est connue ([1]). De nombreux composés possédant la structure type langbéinite ont été préparés et caractérisés, tant dans la classe des sulfates $M_2^{I}M_2^{II}(SO_4)_3$ avec M^{I} = NH_4, K, Rb, Cs, Tl, et M^{II} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ca, Cd, ([2]) que dans la classe des fluorobéryllates $M_2^{I}M_2^{II}(BeF_4)_3$ avec M^{I} = Na, Ag, K, Rb, Cs et Tl et M^{II} = Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Ca, Cd, Sr ([3]). Dans

TABLEAU I

Diffractogramme de poudre de $RbSrCr_2(PO_4)_3$

h k l	d_{obs}	d_{calc}	I/I_0
1 1 0	–	6,894	–
1 1 1	–	5,629	–
2 0 0	–	4,874	–
2 1 0	–	4,360	–
2 1 1	3,980	3,980	10
2 2 0	3,448	3,447	7
2 2 1	–	3,250	–
3 1 0	3,085	3,083	100
3 1 1	2,940	2,939	25
2 2 2	–	2,814	–
3 2 0	2,704	2,704	12
3 2 1	2,606	2,606	55
4 0 0	–	2,437	–
3 2 2 / 4 1 0	2,364	2,364	12
3 3 0 / 4 1 1	–	2,298	–
3 3 1	2,238	2,237	5
4 2 0	2,180	2,180	5
4 2 1	2,127	2,127	7
3 3 2	2,078	2,078	7
4 2 2	1,991	1,990	15
4 3 0	–	1,950	–
4 3 1 / 5 1 0	1,912	1,912	20
3 3 3 / 5 1 1	–	1,876	–
4 3 2 / 5 2 0	1,810	1,810	12
5 2 1	1,780	1,780	3
4 4 0	–	1,723	–
4 4 1 / 5 2 2	1,697	1,697	5
4 3 3 / 5 3 0	1,672	1,672	5
5 3 1	1,647	1,648	3
4 4 2 / 6 0 0	–	1,625	–
6 1 0	1,602	1,603	10
5 3 2 / 6 1 1	1,581	1,582	20
6 2 0	1,541	1,541	3
4 4 3 / 5 4 0 / 6 2 1	1,522	1,523	10
5 4 1	1,504	1,504	10
5 3 3	–	1,487	–
6 2 2	–	1,470	–
5 4 2 / 6 3 0	1,453	1,453	10
6 3 1	1,436	1,437	5
4 4 4	–	1,407	–
6 3 2	1,393	1,393	3

la classe des monophosphates. en dehors du monophosphate lacunaire □ $KTi_2(PO_4)_3$, seuls semblent avoir été identifiés les quatre composés $KM^{II}M^{III}_2(PO_4)_3$ avec M^{II} = Sr et Ba et M^{III} = Cr et Fe ([4]). Ces résultats nous ont amenés à rechercher l'existence éventuelle d'autres monophosphates de même type structural. Nous avons abordé cette étude en montrant, dans la présente Note, que dans la famille précédente, le remplacement du potassium par d'autres cations monovalents n'introduit pas de modification structurale.

TABLEAU II

Diffractogramme de poudre de $CsBaFe_2(PO_4)_3$

h k l	d_{obs}	d_{calc}	I/I_0
1 1 0	–	7,029	–
1 1 1	5,74	5,739	7
2 0 0	–	4,971	–
2 1 0	–	4,446	–
2 1 1	4,058	4,058	15
2 2 0	3,517	3,515	15
2 2 1	3,313	3,314	7
3 1 0	3,144	3,144	100
3 1 1	2,998	2,997	35
2 2 2	–	2,870	–
3 2 0	2,756	2,757	20
3 2 1	2,656	2,657	60
4 0 0	–	2,485	–
3 2 2 4 1 0	2,411	2,411	20
3 3 0 4 1 1	–	2,343	–
3 3 1	2,280	2,281	10
4 2 0	2,223	2,223	7
4 2 1	2,169	2,169	5
3 3 2	2,119	2,119	15
4 2 2	2,029	2,029	20
4 3 0	1,987	1,988	7
4 3 1 5 1 0	1,950	1,950	35
3 3 3 5 1 1	1,913	1,913	3
4 3 2 5 2 0	1,846	1,846	10
5 2 1	–	1,815	–
4 4 0	1,756	1,756	3
4 4 1 5 2 2	1,730	1,731	7
4 3 3 5 3 0	1,705	1,705	3
5 3 1	–	1,680	–
4 4 2 6 0 0	1,657	1,657	5
6 1 0	1,635	1,634	10
5 3 2 6 1 1	2,613	1,613	25
6 2 0	1,572	1,572	7
4 4 3 5 4 0 6 2 1	1,553	1,553	15
5 4 1	1,534	1,534	15
5 3 3	1,515	1,516	3
6 2 2	–	1,499	–
5 4 2 6 3 0	1,482	1,482	10
6 3 1	1,466	1,466	7
4 4 4	1,435	1,435	5
6 3 2	1,420	1,420	5

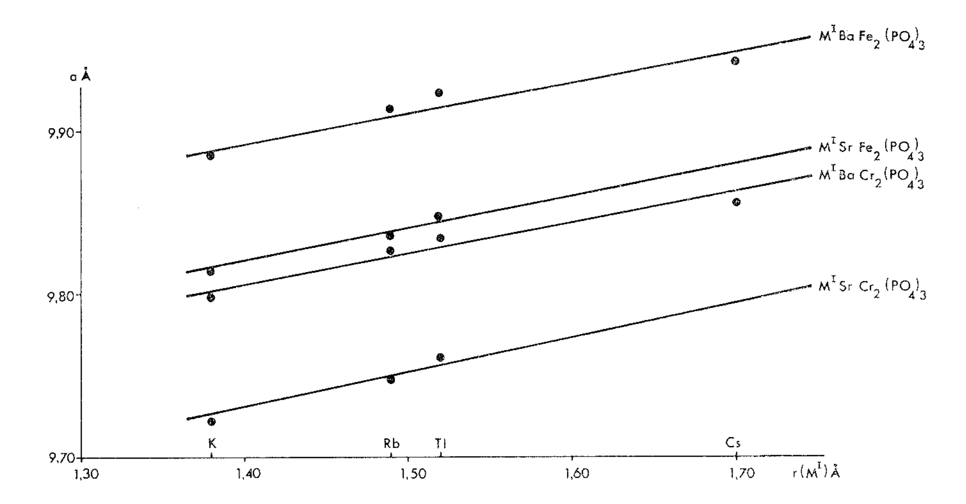
Ces composés ont été préparés par réaction thermique, selon le mode opératoire proposé par Masse ([4]) : les mélanges d'oxydes ou carbonates métalliques et d'hydrogénophosphate diammonique, pris en proportions stœchiométriques, sont soigneusement mélangés et finement broyés; placés en creusets de platine, ils sont alors chauffés vers 250°C pendant 3 h puis, après broyage, portés à 1 000°C pendant une trentaine d'heures :

$$M^I_2CO_3 + 2\,BaCO_3 + 2\,Cr_2O_3 + 6\,(NH_4)_2HPO_4$$
$$\rightarrow\ 2\,M^IBaCr_2(PO_4)_3 + 6\,NH_3 + 9\,H_2O + 3\,CO_2.$$

Les produits finaux sont obtenus sous forme de poudres cristallines.

Aux quatre composés de potassium déjà connus, viennent donc s'ajouter les composés nouveaux $M^IM^{II}M_2^{III}(PO_4)_3$ correspondant à M^I = Rb, Cs, et Tl M^{II} = Sr, et Ba; M^{III} = Cr et Fe. Toutefois, $CsSrCr_2(PO_4)_3$ et $CsSrFe_2(PO_4)_3$ n'ont pu être synthétisés jusqu'ici.

Les diffractogrammes de poudre montrent l'isotypie existant entre les différents membres de cette famille : ils s'indexent dans une maille cubique de type langbéinite (groupe d'espace $P\,2_13$; Z = 4). A titre d'exemple, les dépouillements des diffractogrammes de $RbSrCr_2(PO_4)_3$ et $CsBaFe_2(PO_4)_3$ sont donnés dans les tableaux I et II.



Les valeurs des paramètres des mailles, obtenus par affinement des résultats expérimentaux, sont rassemblés dans le tableau III; elles sont directement liées à l'encombrement des différents cations contenus dans la maille; en particulier, les variations des paramètres observés lors du remplacement d'un cation monovalent par un autre apparaissent comme sensiblement proportionnelles aux variations correspondantes de leurs rayons ioniques ([5]) (*fig.*).

TABLEAU III

	a (Å)	v (Å³)		a (Å)	v (Å³)
$KSrCr_2(PO_4)_3$ ([4])	9,722	919	$KSrFe_2(PO_4)_3$ (*)	9,812	945
$RbSrCr_2(PO_4)_3$	9,749	927	$RbSrFe_2(PO_4)_3$	9,836	952
$TlSrCr_2(PO_4)_3$	9,761	930	$TlSrFe_2(PO_4)_3$	9,847	955
$KBaCr_2(PO_4)_3$ ([4])	9,798	941	$KBaFe_2(PO_4)_3$ (*)	9,888	967
$RbBaCr_2(PO_4)_3$	9,827	949	$RbBaFe_2(PO_4)_3$	9,913	974
$CsBaCr_2(PO_4)_3$	9,855	957	$CsBaFe_2(PO_4)_3$	9,941	983
$TlBaCr_2(PO_4)_3$	9,835	951	$TlBaFe_2(PO_4)_3$	9,923	977
σ	± 0,003	± 1	σ	± 0,003	± 1

(*) D'après Masse ([4]) :

$KSrFe_2(PO_4)_3$: a = 9,784 Å, v = 937 Å³,
$KBaFe_2(PO_4)_3$: a = 9,883 Å, v = 965 Å³.

En terminant, nous indiquerons que les études actuellement en cours nous conduisent à penser qu'à côté de la famille qui vient d'être étudiée, il existe également d'autres familles de monophosphates triples possédant la même structure langbéinite.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

(1) A. Zemann et J. Zemann, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 409.

(2) G. Gattow et J. Zemann, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 293, 1958, p. 233.

(3) S. Aleonard et Y. Le Fur, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, 90, 1967, p. 168; M. Genty, Y. Le Fur et S. Aleonard, *Ibid.*, 91, 1968, p. 237; Y. Le Fur et S. Aleonard, *Mat. Res. Bull.*, 4, 1969, p. 601.

(4) R. Masse, J. C. Grenier, J. C. Guitel et I. Tordjman, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, 95, 1972, p. 47; R. Masse, *Ibid.*, 95, 1972, p. 405.

(5) R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.*, 25 B, 1969, p. 925.

Laboratoire de Chimie des Matériaux,
Institut de Chimie,
Université de Constantine,
Algérie.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Interactions de type diastéréo-isomères dans des micelles inverses asymétriques.* Note (*) de M. **Joël Masse** et de Mlle **Eliane Parayre**, présentée par M. Henri Normant.

Des tensio-actifs asymétriques dérivés de (1 S, 2 R) D (+) ou (1 R, 2 S) L (−) N-méthyl éphédrine donnent des micelles inverses dans le dichloroéthane. Des interactions de type diastéréo-isomères avec un soluté polaire, le bromhydrate de N-méthyl éphédrine sont mises en évidence. Elles dépendent de la configuration du tensio-actif et du soluté ainsi que de la longueur de la chaîne alkyle.

Optically active (1 S, 2 R) (+) or (1 R, 2 S) (−) *ephedrinium surfactants give inverse micelles in dichloroethane. Diastereoisomeric interactions with a polar asymmetric solute,* N-*methyl ephedrinium bromide are described; they depend on surfactant and solute configurations and alkyl chain length.*

Des micelles de tensio-actifs optiquement actives ont été étudiées en milieu aqueux par plusieurs auteurs. En solvant non polaire elles n'ont fait l'objet d'aucune publication.

C. A. Bunton et coll. ([1]) ont constaté une catalyse stéréospécifique lors de l'hydrolyse d'esters de l'acide (+ ou −) mandélique en utilisant le tensio-actif (I) :

$$C_6H_5-\underset{OH}{CH}-\underset{CH_3}{CH}-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{N^+}}}-R\,Br^-, \qquad R = C_{12}H_{25}\ (I), \quad R = C_{16}H_{33}\ (II).$$

Par contre R. Moss et coll. ([2]) n'ont pas pu mettre en évidence de catalyse micellaire stéréospécifique par hydrolyse d'esters du même type en utilisant les tensio-actifs (III) :

$$n\text{-}C_{16}H_{33}-\underset{CH_3}{\overset{+CH_3}{N}}-R\,Br^- \quad (III),$$

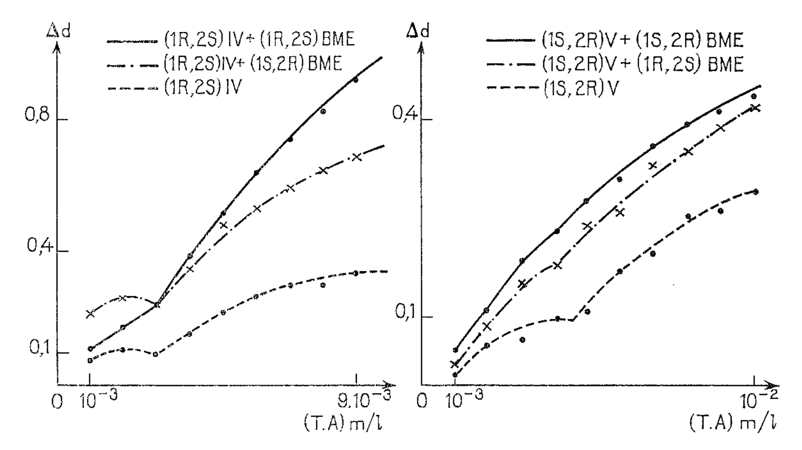
avec $R = -CH(CH_3)(C_6H_5)$ (+) et (−).

D. Hindman et J. Jacobus ([3]) s'appuyant sur les travaux précédents montrent que seul un tensio-actif bon catalyseur est un bon inducteur de réactions stéréospécifiques.

A. H. Beckett et coll. ([4]) ont mis en évidence des interactions stéréospécifiques entre des micelles d'alkylbétaïnes et des acides aminés (+) ou (−). En solvant non polaire, Fendler a mesuré la cinétique de mutarotation du tétraméthyl-2.3.4.6-α D glucose catalysée par des sels de dodécyl ammonium d'acides organiques ([5a]) dans le benzène et le cyclohexane. Le même type de catalyse est observé lors de la décomposition des complexes de Meisenheimer [([5b−c]), ([6])]. Mais aucune étude stéréochimique dans de tels solvants ne semble avoir été décrite.

Nous avons synthétisé des tensio-actifs optiquement actifs dans le but d'effectuer des réactions asymétriques. Nous décrivons ici l'existence d'interactions stéréospécifiques dans le dichloroéthane. Les tensio-actifs (I) et (II) ont été obtenus par action du bromo-1

dodécane et du bromo-1 hexadécane sur la (1 S, 2 R) et (1 R, 2 S) N-méthyl éphédrine selon [1] et [7]. (IV) et (V) ont été obtenus par action du chlorure de dodécanoyle et d'hexadécanoyle sur la N-méthyl éphédrine préparée par méthylation avec le formal-



La solution de référence est constituée de BME 2.10^{-3} M dans le dichloroéthane
Δd représente la variation d'indice de réfraction
exprimée en fonction des graduations du réfractomètre

déhyde [8] des (1 S, 2 R) et (1 R, 2 S) éphédrines. Les chlorhydrates obtenus étant trop peu solubles dans le dichloroéthane, nous les avons transformés à l'état de bromhydrates :

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{\displaystyle C_6H_5}{|}}{CH}-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}-\overset{\overset{\displaystyle {}_{+}CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{N}}H\,Br^-, \qquad \begin{array}{ll} R = C_{11}H_{23} & (IV), \\ R = C_{15}H_{31} & (V), \end{array}$$

Ils sont recristallisés jusqu'à point de fusion constant. Leurs spectres de RMN, leurs analyses sont satisfaisants. Leurs caractéristiques sont décrites dans le tableau I.

Tableau I

Produits (1 R, 2 S)	F (éthanol) (°)	cmc (dichloroéthane) (mole/l)	$[\alpha]_D^{25}$ (éthanol) (°)
I.	103	3.10^{-3}	−13,9
II.	116-117	4.10^{-3}	−11
IV.	118-119	3.10^{-3}	−14,4
V.	127-128	4.10^{-3}	−11,9

Nous avons déterminé les concentrations critiques de micelles (cmc) de ces composés par spectrométrie ultraviolette [[9], [10]] et par réfractométrie différentielle [11] à 25° dans du dichloroéthane sec. Les deux méthodes donnent des résultats équivalents [12].

Nous avons mis en évidence des interactions diastéréo-isomères entre les tensio-actifs (I), (II), (IV) et (V) et un soluté polaire : le bromhydrate de N-méthyl éphédrine (BME) (1 S, 2 R) et (1 R, 2 S). Nous avons constaté par réfractométrie différentielle [méthode très sensible pour déterminer des interactions moléculaires en solution ([11])] qu'une solution de tensio-actif au-dessus de sa cmc a un indice de réfraction inférieur

TABLEAU II

T_A (7.10^{-3} M)	BME (2.10^{-3} M)	ΔR^* ($\times 100$)
(1 R, 2 S) I	(1 R, 2 S)	48 ± 2
	(1 S, 2 R)	41 ± 2
(1 S, 2 R) II...........	(1 S, 2 R)	13 ± 2
	(1 R, 2 S)	6 ± 2
(1 R, 2 S) IV..........	(1 R, 2 S)	45 ± 2
	(1 S, 2 R)	30 ± 2
(1 S, 2 R) V...........	(1 S, 2 R)	16 ± 2
	(1 R, 2 S)	10 ± 2

Solvant, dichloroéthane; T_A, tensio-actif; BME, bromhydrate de N-méthyl éphédrine.
ΔR^* : variation d'indice de réfraction exprimé en graduation de l'appareil entre le tensio-actif seul de configuration déterminée et la solution de tensio-actif avec le bromhydrate de N-méthyl éphédrine (1 R, 2 S) ou (1 S, 2 R). La solution de BME est prise comme référence.

à celui d'une solution du même tensio-actif en présence de BME de concentration 2.10^{-3} M dont la solution est prise comme référence. Il y aurait donc des interactions diastéréo-isomères entre bromhydrate de N-méthyl éphédrine et tensio-actif (*voir* courbes). On peut penser comme A. H. Beckett ([4]) que le BME placé à l'intérieur des micelles augmente la densité en réduisant la polarisabilité, d'où l'augmentation de l'indice de réfraction constatée.

Une solution de tensio-actif au-dessus de sa cmc, en présence de BME de même configuration a un indice de réfraction supérieur à celui d'une solution de tensio-actif en présence de BME de configuration inverse. Il semble donc se former un complexe plus compact entre micelles de tensio-actif et le BME de même configuration que lorsque les configurations sont inverses ([4]).

Enfin l'indice de réfraction de la solution de tensio-actif (I) en présence de BME de même configuration est supérieur à l'indice de réfraction de la solution de tensio-actif (II) en présence du BME également de même configuration (tableau II). Il en est de même pour les tensio-actifs (IV) et (V). Il semblerait donc que l'alcool (I) et l'ester (IV) de longueur de chaîne plus courte (C_{12}) forment avec le bromhydrate de N-méthyl éphédrine un complexe plus compact que l'alcool et l'ester à plus longue chaîne (C_{16}).

Un résultat semblable a déjà été observé lors de la dissolution d'eau dans des micelles inverses de carboxylates d'ammonium. Plus la chaîne carbonée du carboxylate est courte et plus on dissout d'eau ([13]). Les interactions entre un soluté polaire et des composés tensio-actifs sont donc plus fortes, lorsque la chaîne carbonée du tensio-actif est plus courte.

Ces premiers résultats montrent que des interactions stéréospécifiques de type diastéréo-isomères prennent naissance dans des micelles inverses de tensio-actifs asymétriques. Ceci laisse présager la possibilité d'une catalyse asymétrique efficace pour des réactions se déroulant dans ces milieux.

Effectivement, en utilisant les tensio-actifs (I) et (II) nous avons réduit des cétones dans le méthanol avec du borohydrure de sodium ([14]) ou par transfert de phase dans l'eau et du dichloroéthane ([15]) de façon asymétrique. D'autres auteurs, Fiaud ([16]), Colonna ([17]) ont observé des résultats analogues dans le cas de réactions par transfert de phase catalysées par le tensio-actif (I).

(*) Séance du 27 octobre 1976.

([1]) C. A. Bunton, L. Robinson et M. F. Stam, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 121.
([2]) R. A. Moss et W. L. Sunshine, *J. Org. Chem.*, 39, (8), 1974, p. 1083.
([3]) D. Hindman et J. Jacobus, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 1619.
([4]) A. H. Beckett, G. Kirk et A. S. Virji, *J. Pharm. Pharmacol.*, 19, 1967, p. 71 S et 827.
([5]) J. H. Fendler, E. J. Fendler, R. T. Medary et V. A. Woods, *J. Amer. Chem. Soc.*, (*a*) 94, (21), 1972, p. 7288; (*b*) 95, (10), 1973, p. 3273; (*c*) 97, (5), 1975, p. 999.
([6]) *Reaction Kinetics in Micelles*, E. H. Cordes, 1973, p. 127.
([7]) W. Klyne et J. Buckingham, *Atlas of Stereochemistry* (*Absolute Configurations of Organic Molecules*), 1974, p. 25.
([8]) R. N. Icke et B. B. Wisegarver, G. A. Alles, *Organic Syntheses* 1955 coll., III, p. 723.
([9]) S. Ross et J. P. Olivier, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 1671.
([10]) Shinya Muto et Kenjiro Meguro, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 46, (5), 1973, p. 1316.
([11]) F. M. Arshid, C. H. Gilles et S. K. Jain, *J. Chem. Soc.*, (*a*) 1956, p. 1272; (*b*) 1956, p. 559; (*c*) 1955, p. 67; (*d*) 1952, p. 3799.
([12]) H. Gutmann et A. S. Kertes, *J. Colloid Interface Sc.*, 51, 1975, p. 406.
([13]) A. Kitahara dans *Cationic Surfactants*, M. Dekker, New York, 1970, p. 289.
([14]) J. P. Masse et E. Parayre, Résultats non publiés.
([15]) J. P. Masse et E. Parayre, *Chem. Comm*, 1976, n° 273.
([16]) J. C. Fiaud, *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 3495.
([17]) J. Balcells, S. Colonna et R. Fornasier, *Synthesis*, 1976, p. 266.

G.E.R.A.P.,
(*Centre Universitaire*),
avenue de Villeneuve,
66025 *Perpignan Cedex*.

CHIMIE THÉRAPEUTIQUE. — *Relations quantitatives de type Hansch entre la structure et l'activité I.M.A.O.* in vitro *d'hydrazides substitués.* Note (*) de MM. **Pierre Fulcrand**, **Gilbert Bergé**, **Jean Castel**, Mlle **Anne-Marie Noël**, MM. **Pierre Chevallet** et **Henri Orzalési**, transmise par M. Max Mousseron.

Des corrélations quantitatives de type Hansch entre l'activité I.M.A.O. *in vitro* et des facteurs physicochimiques d'hydrazides dérivés d'acides phénoxyacétiques, ont été établies. L'importance du potentiel de demi-palier est ainsi mise en évidence.

The authors have prepared 23 *hydrazides of Phenoxyacetic acids. Quantitative Hansch correlations have been established between* M.A.O. *inhibitor activity and some physicochemical properties, especially the half-wave potential.*

Dans une Note précédente [1], nous avons rapporté les contributions à l'activité I.M.A.O. des divers substituants d'une série d'hydrazides dérivés d'acides phénoxyacétiques, au moyen du modèle de Free et Wilson.

Dans le présent travail, nous avons cherché à exprimer les variations de l'activité inhibitrice de ces composés hydrazidiques de formule générale :

$$(R_1,R_2,R_3)C_6H_2-O-C(R_4)(R_5)-CO-NH-NH-R_6$$

en fonction de paramètres physicochimiques en utilisant l'approche de Hansch.

Paramètres physicochimiques et activité biologique. — Les paramètres physicochimiques utilisés au cours de cette étude sont les suivants : le coefficient de partage déterminé dans le système octanol/eau exprimé par la constante de solubilité $\pi_x = (\log P_x - \log P_H)$, le potentiel de demi-palier (EDP), les constantes de dissociation (pKa_1 et pKa_2) déterminées respectivement par polarographie et par spectrophotométrie dans l'ultraviolet et les constantes stériques (E_S) préconisées par Taft [2] et par Kutter et Hansch [3].

L'activité inhibitrice I.M.A.O. pour chacune de ces substances est exprimée en terme de pI_{50} [1].

L'ensemble de ces déterminations est rapporté dans le tableau.

Corrélations. — A partir d'une part, des diverses valeurs des paramètres physicochimiques ainsi déterminées, et d'autre part des activités I.M.A.O. de ces composés, nous avons recherché des corrélations entre pI_{50} et les diverses combinaisons possibles des paramètres physicochimiques, en utilisant un programme d'analyse régressive à étapes successives.

Les équations retenues sont les suivantes :

$$(1)\quad \begin{cases} pI_{50} = -34{,}878(\pm 9{,}771)\,\Delta EDP + 5{,}569(\pm 0{,}131), \\ n = 23; \quad r = 0{,}851; \quad s = 0{,}300; \quad F = 55{,}118; \quad p < 0{,}001. \end{cases}$$

$$(2)\quad \begin{cases} pI_{50} = 0{,}535(\pm 0{,}195)\,E_{S_{4,5}} + 4{,}443(\pm 0{,}419), \\ n = 23; \quad r = 0{,}779; \quad s = 0{,}358; \quad F = 32{,}458; \quad p < 0{,}001. \end{cases}$$

TABLEAU

N°	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	$\Delta\pi_{Exp}$	ΔEDP	ΔpKa_1	ΔpKa_2	E_{S1}	E_{S2}	E_{S3}	$\Sigma E_{S4,5}$	E_{S6}	pI_{50}
1.	H	H	H	H	H	$-CH(CH_3)_2$	0	0,00	0,0	0,0	1,24	1,24	1,24	2,48	−0,47	5,42
2.	Cl	H	H	H	H	$-CH(CH_3)_2$	0,58	−0,011 5	−0,167	−0,125	0,27	1,24	1,24	2,48	−0,47	5,60
3.	H	Cl	H	H	H	$-CH(CH_3)_2$	0,67	−0,005 8	−0,169	0,104	1,24	0,27	1,24	2,48	−0,47	5,40
4.	H	H	Cl	H	H	$-CH(CH_3)_2$	0,76	−0,012 3	−0,201	−0,117	1,24	1,24	0,27	2,48	−0,47	5,96
5.	CH_3	H	H	H	H	$-CH(CH_3)_2$	0,59	−0,008 0	−0,022	−0,281	0,00	1,24	1,24	2,48	−0,47	5,54
6.	H	H	CH_3	H	H	$-CH(CH_3)_2$	0,57	−0,004 5	−0,023	0,109	1,24	1,24	0,00	2,48	−0,47	5,40
7.	CH_3O	H	H	H	H	$-CH(CH_3)_2$	−0,14	−0,005 5	−0,224	−0,235	0,69	1,24	1,24	2,48	−0,47	5,62
8.	H	CH_3O	H	H	H	$-CH(CH_3)_2$	0,08	−0,005 5	−0,071	−0,254	1,24	0,69	1,24	2,48	−0,47	5,42
9.	H	H	CH_3O	H	H	$-CH(CH_3)_2$	−0,04	−0,004 3	−0,034	−0,193	1,24	1,24	0,69	2,48	−0,47	5,52
10.	H	H	H	CH_3	H	$-CH(CH_3)_2$	0,15	0,018 5	−0,001	−0,449	1,24	1,24	1,24	1,24	−0,47	5,00
11.	Cl	H	H	CH_3	H	$-CH(CH_3)_2$	0,76	0,016 2	0,089	−0,176	0,27	1,24	1,24	1,24	−0,47	5,16
12.	H	Cl	H	CH_3	H	$-CH(CH_3)_2$	0,94	0,019 2	−0,118	−0,147	1,24	0,27	1,24	1,24	−0,47	4,96
13.	H	H	Cl	CH_3	H	$-CH(CH_3)_2$	0,90	0,015 5	−0,166	−0,370	1,24	1,24	0,27	1,24	−0,47	5,00
14.	H	H	H	CH_3	CH_3	$-CH(CH_3)_2$	0,64	0,028 5	0,857	0,011	1,24	1,24	1,24	0,00	−0,47	4,34
15.	H	H	Cl	CH_3	CH_3	$-CH(CH_3)_2$	1,31	0,017 7	0,189	−0,026	1,24	1,24	0,27	0,00	−0,47	4,80
16.	H	CH_3	H	CH_3	H	$-CH(CH_3)_2$	0,64	0,019 5	0,103	−0,125	1,24	0,00	1,24	1,24	−0,47	4,90
17.	H	H	H	H	H	$-C_2H_5$	−0,24	0,007 8	−0,233	−0,675	1,24	1,24	1,24	2,48	−0,07	5,82
18.	H	H	Cl	H	H	$-C_2H_5$	0,49	0,004 8	−0,294	−0,689	1,24	1,24	0,27	2,48	−0,07	6,00
19.	H	H	H	H	H	$-CH_2C_6H_5$	0,92	−0,013 8	−0,289	−1,076	1,24	1,24	1,24	2,48	−0,38	6,14
20.	H	H	H	H	H	$-CH(CH_3)C_6H_5$	1,22	−0,003 0	−0,262	−1,019	1,24	1,24	1,24	2,48	−1,19	5,70
21.	H	H	CH_3	H	H	$-CH(CH_3)C_6H_5$	1,63	−0,003 0	−0,166	−0,954	1,24	1,24	0,00	2,48	−1,19	6,05
22.	H	H	CH_3O	H	H	$-CH(CH_3)C_6H_5$	1,15	−0,005 8	−0,136	−1,132	1,24	1,24	0,69	2,48	−1,19	6,00
23.	H	H	Cl	H	H	$-CH_2-C_6H_5$	1,68	−0,025 0	−0,499	−1,581	1,24	1,24	0,27	2,48	−0,38	6,96

(3)
$$\begin{cases} pI_{50} = -0{,}909(\pm 0{,}363)\Delta pKa_2 + 5{,}138(\pm 0{,}221), \\ n = 23; \quad r = 0{,}750; \quad s = 0{,}378; \quad F = 27{,}075; \quad p < 0{,}001. \end{cases}$$

(4)
$$\begin{cases} pI_{50} = -26{,}536(\pm 6{,}576)\Delta EDP - 0{,}570(\pm 0{,}194)\Delta pKa_2 + 5{,}322(\pm 0{,}116), \\ n = 23; \quad r = 0{,}95; \quad s = 0{,}181; \quad F = 94{,}00; \quad p < 0{,}001. \end{cases}$$

(5)
$$\begin{cases} pI_{50} = 0{,}402(\pm 0{,}127)E_{S_{4.5}} - 0{,}655(\pm 0{,}225)\Delta pKa_2 + 4{,}440(\pm 0{,}255), \\ n = 23; \quad r = 0{,}928; \quad s = 0{,}217; \quad F = 62{,}589; \quad p < 0{,}001. \end{cases}$$

(6)
$$\begin{cases} pI_{50} = -26{,}507(\pm 5{,}929)\Delta EDP - 0{,}634(\pm 0{,}184)\Delta pKa_2 \\ \qquad + 0{,}307(\pm 0{,}267)E_{S_6} + 5{,}456(\pm 0{,}157), \\ n = 23; \quad r = 0{,}962; \quad s = 0{,}163; \quad F = 79{,}51; \quad p < 0{,}001. \end{cases}$$

(7)
$$\begin{cases} pI_{50} = 0{,}404(\pm 0{,}114)E_{S_{4.5}} - 0{,}606(\pm 0{,}205)\Delta pKa_2 \\ \qquad - 0{,}213(\pm 0{,}180)E_{S_3} + 4{,}641(\pm 0{,}284), \\ n = 23; \quad r = 0{,}946; \quad s = 0{,}194; \quad F = 54{,}505; \quad p < 0{,}001. \end{cases}$$

n, nombre de composés; *r*, coefficient de corrélation; *s*, écart type de la corrélation; F, rapport utilisé pour le test F sur les variances; *p*, signification statistique d'après le test F.

Conclusions. — D'après les équations retenues, on constate que les déterminations étant effectuées *in vitro*, le paramètre de lipophilie n'intervient pas de façon significative dans l'activité I.M.A.O. Par contre, les paramètres stériques et électroniques traduisant une intervention au niveau de la séquence $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\underset{\|}{\overset{}{C}}(=O)-NH-NH-$ sont particulièrement importants

Le phénomène d'oxydation au niveau des atomes d'azote, représenté par le potentiel de demi-palier [équ. (1), (4) et (6)] paraît essentiel à l'activité I.M.A.O. L'activité inhibitrice est d'autant plus marquée pour un composé que celui-ci s'oxyde plus facilement.

La basicité de l'azote directement influencée par le substituant R_6 est soulignée par la constante de dissociation pKa_2 [équ. (3) à (7)]. L'activité I.M.A.O. est d'autant plus forte que la basicité de l'azote est plus faible.

Le paramètre stérique $ES_{4,5}$ qui apparaît dans les équations (2), (5) et (7) traduit l'effet défavorable sur l'activité I.M.A.O. d'une monosubstitution ou d'une disubstitution du groupement méthylénique. Il ne s'agit pas nécessairement d'un effet stérique pur puisque les paramètres EDP et $ES_{4,5}$ sont interdépendants ($r = 0{,}843$).

Ces équations mettent en évidence, comme cela avait déjà été démontré au moyen de la relation de Free et Wilson ([1]), l'influence des substituants R_6, R_4 et R_5 au niveau des atomes d'azote qui doivent constituer pour la série chimique étudiée, le site réactionnel essentiel à l'activité I.M.A.O.

(*) Séance du 11 octobre 1976.

([1]) H. ORZALÉSI, J. CASTEL, P. FULCRAND, G. BERGÉ, A.-M. NOËL et P. CHEVALLET, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 709.

([2]) R. W. TAFT in *Steric Effects in Organic Chemistry*, M. S. NEWMAN, Wiley éd., New York, 1956, p. 556.

([3]) E. KUTTER et C. HANSCH, *J. Med. Chem.*, 12, 1969, 647.

Laboratoire de Pharmacie chimique,
Faculté de Pharmacie,
et
Institut européen
de Sciences pharmaceutiques industrielles,
avenue Charles-Flahault,
34000 *Montpellier.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure de la surface spécifique des carbones par leur chaleur d'immersion dans le cyclohexane.* Note (*) de Mlle **Ouarda Hacini**, MM. **Abdelhamid Addoun** et **Louis Robert**, présentée par M. Georges Champetier.

On montre que la chaleur d'immersion des noirs de carbone et des charbons actifs dans le cyclohexane varie peu autour d'une valeur moyenne de 105 mJ/m². La valeur de la surface spécifique des carbones plus ou moins graphitisés et plus ou moins oxydés peut être facilement mesurée à partir d'une simple mesure de chaleur d'immersion dans le cyclohexane.

Heat of immersion of carbon blacks and active carbons in cyclohexane is shown as a value with small variations around a mean of 105 mJ/m². *Surface area of more or less graphitised and more or less oxidised carbons can be easily determined by immersional heat measurement in cyclohexane.*

Il est en principe possible de déterminer la surface spécifique d'un solide à partir de la chaleur d'immersion de un gramme du solide, H_i^0, dans un composé liquide, vis-à-vis duquel on connaît la chaleur d'immersion par unité de surface de ce solide, h_i^0. On a la relation : $a^0 = H_i^0/h_i^0$.

TABLEAU I

h_i^0 *dans le cyclohexane* (mJ/m²)

	Graphite	Noir de carbone graphitisé
Réf. [3]...........	–	107
Réf. [7]...........	101	–
Ce travail..........	103 [a]	108 [b]

(*a*) Graphite « oléophile » fourni par « BP Research Center », Sunburay-upon-Thames.
(*b*) Noir « Vulcan » graphitisé à 2 600°C.

Cependant des difficultés se présentent souvent pour déduire a^0 de H_i^0. Elles proviennent du fait que h_i^0 est généralement très sensible à la structure physique et chimique superficielle du solide, à sa texture poreuse et à la méthode de prétraitement de l'échantillon pour la mesure calorimétrique.

Ainsi, avec les carbones, il a été montré que l'état de graphitisation plus ou moins poussé provoquait des variations importantes de la chaleur d'immersion h_i^0 dans les paraffines normales à chaînes assez longues [1] et dans les alcools normaux lourds [2]. De même, l'état d'oxydation superficielle plus ou moins important de ces solides amène à des fluctuations nettes de h_i^0 dans les alcools [[3]-[6]], l'eau [[3]-[6]], le benzène [6]. Cependant, l'analyse des résultats que Brusset et coll. [4] ont obtenus avec un noir de carbone oxydé artificiellement par l'acide nitrique montre que la valeur de h_i^0 dans le cyclohexane varie peu autour d'une valeur moyenne de 105 mJ/m², pour des teneurs en oxygène du solide carboné variant entre 1 et 7,8 % en poids. D'autre part, l'influence de la graphitisation des carbones sur h_i^0 dans le cyclohexane est aussi assez faible, comme le montre le tableau I.

Nous avons alors étudié six charbons actifs dont les surfaces spécifiques étaient connues par la méthode conventionnelle B.E.T. appliquée aux isothermes d'adsorption d'azote, ces mesures ayant été faites soit par nous mêmes, soit par d'autres.

Les mesures de chaleur d'immersion ont été faites à 20°C à l'aide du microcalorimètre de Calvet. La méthode utilisée est celle de l'ampoule à pointe fragile ([8]). On utilise environ 100 mg de charbon actif qui sont traités dans l'ampoule à 150°C sous 10^{-3} Torr pendant 2 h. Les quantités de chaleur mises en jeu sont assez importantes (5 à 10 J) pour négliger les corrections intervenant dans cette méthode ([9]). Les mesures sont faites sur trois prises d'essai pour chaque échantillon. La précision des valeurs de H_i^0 est de l'ordre de 3 %.

Le calcul des surfaces spécifiques, $a^0_{(cal)}$, a été fait en prenant la valeur de 105m J/m² pour la chaleur d'immersion dans le cyclohexane.

Les résultats que nous avons obtenus sont indiqués dans le tableau II.

TABLEAU II

Charbon actif	a^0 (m²/g)	H_i^0 (J/g)	$a^0_{(cal)}$ (m²/g)	h_i^0 (benzène)	h_i^0 (éthanol)
« Merck »	650 ([a])	66,1	630	159	149
S	900 ([b])	80,8	770	133	131
2 S	1 100 ([b])	112,3	1 070	123	122
L 2 S	1 100 ([b])	114,4	1 090	113	116
NC 35	1 100 ([c])	107,1	1 020	134	126
AC 35	1 200 ([a])	122,8	1 170	114	106
« Vulcan » G	–	–	–	114	106

([a]) Ce travail.
([b]) Indication du fabricant (Sté « C.E.C.A. »)
([c]) Réf. ([10]).

On voit que les surfaces spécifiques calculées à partir des chaleurs d'immersion dans le cyclohexane sont assez voisines des valeurs déduites des isothermes d'adsorption d'azote, tout en leur restant toujours légèrement inférieures.

A fin de comparaison, nous avons mesuré les chaleurs d'immersion de ces charbons actifs dans le benzène et l'éthanol. Les valeurs de h_i^0, calculées en prenant les valeurs des surfaces spécifiques déduites des chaleurs d'immersion dans le cyclohexane, soit $a^0_{(cal)}$, sont données dans le tableau II. A titre de repère, les valeurs de h_i^0 ont été déterminées sur le noir de carbone « Vulcan » graphitisé. On observe des variations importantes de h_i^0 pour le benzène et l'éthanol selon les charbons actifs, variations dues vraisemblablement aux différences d'état d'oxydation superficielle de ces charbons actifs. Il est à noter que le charbon actif AC 35 se comporte comme le noir de carbone graphitisé vis-à-vis du benzène et de l'éthanol.

En conclusion, il apparaît que la surface spécifique des charbons actifs et des noirs de carbone peut être déterminée avec une bonne précision à partir de leur chaleur d'immersion dans le cyclohexane, en prenant comme chaleur d'immersion par unité de surface la valeur de 105 mJ/m².

(*) Séance du 24 mai 1976.

(1) L. ROBERT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 655.
(2) G. H. FINDENEGG, *J. Chem. Soc., Farad. Trans.*, 68, 1972, p. 1799.
(3) L. ROBERT, *Colloque de Mulhouse sur la physicochimie du noir de carbone*, éd. C.N.R.S., Paris, 1963, p. 9.
(4) H. BRUSSET, J. J. P. MARTIN et H. G. MENDELBAUM, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2346.
(5) W. H. WADE, *J. Coll. Interface Sci.*, 31, 1969, p. 111.
(6) S. S. BARTON et B. H. HARRISON, *Carbon*, 10, 1972, p. 245.
(7) F. E. BARTELL et R. M. SUGGIT, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 46.
(8) L. ROBERT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3356.
(9) M. LAFFITTE et J. ROUQUEROL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3335.
(10) M.-L. BERNARD, A. HARDY, P. HOBBES, R. LUCAS et M. ROUX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 2192.

Faculté des Sciences,
Département de Chimie,
Laboratoire de Chimie des Surfaces,
2, rue Didouche-Mourad,
Alger, Algérie.

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. – *Équation transcendentale adaptée à l'étude rhéologique des solutions d'oligomères.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Meffroy-Biget** et M. **Ander Unanue**, présentée par M. Georges Champetier.

Après avoir proposé deux modèles d'équations transcendentales, l'une relative à la viscosité spécifique η_{sp} [1], l'autre à la viscosité relative η_r [2], nous formons ici leur rapport. La nouvelle équation transcendentale ainsi obtenue $Z = \eta_{sp}/\eta_r$, mise sous forme sommatoire, est beaucoup plus rapidement convergente; si la constante k'_h de Huggins [3] est inférieure à l'unité cette série est alternée et, pour $k'_h = 1$ elle se réduit à un seul terme

(1) $$\frac{\eta_{sp}}{\eta_r \cdot c} = |\eta|$$

relation vérifiée à la fois dans le cas d'échantillons d'oligomères homopolymères et pour des solutions protéiniques où Treffers [4] propose $\eta_0/\eta = 1 - K c$ identique à (1) si $K = |\eta|$.

Determination of the viscosimetric limit number $|\eta| = (\eta - \eta_0)/\eta_0\, c_{c \to 0}$ (P *viscosity of the solution for a concentration c,* η_0 *viscosity of the solvent) would be reached more easily if one would established a series more convergent. We get such an equation by considering the ratio* $Z = Y/(Y+1)$, $Y = (\eta - \eta_0)/\eta_0$ *specific viscosity,* $Y+1$ *relative viscosity. In a particular case when the Huggins' constant is equal to one, the series is reduced to its first term:*

(1) $$\frac{\eta_{sp}}{\eta_r \cdot c} = |\eta|$$

(1) *is experimentaly verified in two cases: first for a homodispersed oligomer and second with proteins solution when Treffers suggested* $\eta_0/\eta = 1 - K\, c$, *equal to* (1) *if* $K = |P|$.

Nous avons antérieurement donné deux modèles d'équations transcendentales pour représenter la variation de la viscosité spécifique et celle de la viscosité relative en fonction de la concentration de la solution en polymère, soit :

$$Y = \eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \qquad \text{et} \qquad Y + 1 = \eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}.$$

En fait on substitue à la concentration c la variable réduite de concentration $x = c . |\eta|$ où $|\eta| = \lim (\eta - \eta_0)/\eta_0 . c$ quand c tend vers zéro : c'est aussi le nombre viscosimétrique limite.

Les deux équations sont alors respectivement :

(2) $$Y = x(\mathrm{Exp}(mx + px^2))(\mathrm{Exp}\, b\, Y),$$

(3) $$Y + 1 = (\mathrm{Exp}((1-f)x + rx^2))(\mathrm{Exp} f Y)$$

où m, p, f, r, sont des paramètres.

Nous avons montré [[1], [2], [5]] que beaucoup d'équations relatives à la détermination du nombre viscosimétrique limite, ayant des bases soit théoriques soit expérimentales, pouvaient se déduire de ces deux modèles, la comparaison s'établissant aisément si les équations considérées ainsi que (2) et (3) sont mises sous forme sommatoire.

Cependant les séries ne sont pas très convergentes et la détermination du nombre viscosimétrique reste délicate surtout dans le cas des oligomères où il faut tenir compte de la variation de k'_h avec le degré de polymérisation [[6], [7]]. Nous avons pu aussi donner une

signification physique à certains de nos paramètres par identification des coefficients des termes en x de même puissance. C'est ainsi que nous avons pu poser $k'_h = (m+b)$ en ce qui concerne (2) et $r = -K_k$ pour (3) où K_k est la constante de Kraemer [8].

Pour obtenir une série plus convergente nous avons eu l'idée de considérer non plus le rapport $\eta - \eta_0/\eta_0$ mais le rapport $\eta - \eta_0/\eta$ c'est-à-dire de faire le quotient de la viscosité spécifique à la viscosité relative, combinaison des équations (2) et (3). Dans ces conditions nous obtenons une nouvelle équation transcendentale (4) de type comparable à celle obtenue en (2) dans le cas de la viscosité spécifique

$$(4)\qquad Z = x(\mathrm{Exp}((m+f-1)\,x+(p-r)\,x^2))\left(\mathrm{Exp}(b-f)\,\frac{Z}{1-Z}\right)$$

dont l'étude mathématique sera donnée par ailleurs [9]. Nous proposons ici deux solutions approchées l'une où l'on assimile $Z/(1-Z)$ à x dans l'exponentielle, domaine des très faibles concentrations, l'autre où Z est petit devant 1, domaine des oligomères.

(*a*) *Domaine des faibles concentrations.* — L'équation (1) devient alors :

$$(5)\qquad Z = x(\mathrm{Exp}((m+b-1)\,x+(p-r)\,x^2))$$

qui peut aisément être mise sous forme sommatoire par application de la formule du binôme

$$(5')\qquad \frac{Z}{x} = 1+(m+b-1)\,x+\left((p-r)+\frac{(m+b-1)^2}{2\,!}\right)x^2 + \sum_{i=0}^{i=\infty}\sum_{k=0}^{k=i}\frac{(m+b-1)^{i-k}(p-r)^k x^{i+k}}{(i-k)\,!\,k\,!},$$

où l'on exclut de la somme double $i = k = 0$; $i = 1, k = 0$; $i = k = 1$ et $i = 2, k = 0$.

(*b*) *Cas des oligomères.* — C'est celui où Z est négligeable devant 1. Dans ces conditions (4) s'écrit :

$$(6)\qquad Z = x(\mathrm{Exp}((m+f-1)\,x+(p-r)\,x^2))(\mathrm{Exp}(b-f)\,Z).$$

C'est une équation transcendentale de la forme

$$(7)\qquad \begin{cases} Z = a+\alpha.g(Z) & \text{avec}\quad a = 0,\quad \alpha = x(\mathrm{Exp}((m+f-1)\,x+(p-r)\,x^2), \\ & g(Z) = \mathrm{Exp}(b-f)\,Z, \end{cases}$$

qui de ce fait peut être rendue analytique en x par la méthode déjà utilisée antérieurement [([1]), 1[2])] dite d'inversion de Lagrange [10]. Dans ces conditions (6) peut être mise sous forme d'une sommation triple dont on effectue les trois premiers termes pour la comparer à celle obtenue dans le cas des faibles concentrations

$$(8)\qquad \frac{Z}{x} = 1+(m+b-1)\,x+\left((p-r)+\frac{(m+f-1)^2}{2}+2(b-f)(m+f-1)+\frac{3}{2}(b-f)^2\right)x^2 + \sum_{j=0}^{j=\infty}\sum_{i=0}^{i=\infty}\frac{(j+1)^{j+i}}{(j+1)\,!}(b-f)^j\sum_{k=0}^{k=i}\frac{(m+f-1)^{i-k}(p-r)^k x^{i+j+k}}{(i-k)\,!\,k\,!},$$

où l'on exclut de la somme triple : $j = i = k = 0$; $i = 1, j = k = 0$; $j = 1$; $i = k = 0$; $j = 0, i = k = 1$; $i = 2$; $j = k = 0$; $j = i = 1$; $j = 2, i = k = 0$.

En comparant les sommations des équations (5′) et (8) nous observons que le coefficient du terme en x est identique et s'annule pour $m+b = k'_h = 1$, que le coefficient du terme en x^2 est, comme on pouvait s'y attendre, plus complexe mais que toutefois pour $k'_h = 1$ il est dans les deux cas réduit au seul terme $(p-r)\,x^2$, terme en général faible si on suppose que p et r sont d'ordre de grandeur comparable.

Si k'_h est supérieur à l'unité on obtient pour le nombre viscosimétrique limite des valeurs par excès en ne tenant compte que du premier terme.

Pour k'_h inférieur à l'unité ce qui est de règle (sauf pour les protéines globulaires et les oligomères de très faible degré de polymérisation), la série est alternée et rapidement convergente. Enfin pour $k'_h = 1$ nous obtenons la relation

(9) $$Z_{(m+b)-1=0} \rightarrow Z = x+(p-r)\,x^3.$$

D'un point de vue expérimental nous avons effectivement constaté que si on a un échantillon d'oligomère d'indice de polydispersité voisin de 1 de valeur $k'_h = 1$ déterminée par une autre méthode on obtient bien le nombre viscosimétrique limite en formant le rapport :

$\eta_{sp}/\eta_r . c = \mid \eta \mid$ et cela pour un domaine de concentration allant jusqu'à 3 %.

Par cette méthode la détermination du nombre viscosimétrique limite ne fait pas intervenir de façon explicite les paramètres.

Il suffit de poser

(10) $$\frac{\eta_{sp}}{\eta_r . c} = \mid \eta \mid_c$$

du fait que l'on néglige le reste de la sommation et de porter $\mid \eta \mid_c$ en fonction de c pour obtenir $\mid \eta \mid$ à la concentration nulle. Si la droite ainsi obtenue, à cause de la rapidité de la convergence de cette nouvelle fonction, a un coefficient positif la constante k'_h est supérieure à l'unité; si la pente est négative k'_h est inférieur à 1 et enfin si on obtient un nombre indépendant de c, c'est qu'on est dans le domaine où k'_h est très voisin de l'unité. Cette méthode donne avec précision et rapidement la valeur du nombre viscosimétrique limite et renseigne sur l'ordre de grandeur de k'_h. L'ensemble des résultats expérimentaux sera donné par ailleurs [(11), (12)].

Nous voulons insister sur le fait que le modèle proposé peut servir ainsi à interpréter tout mécanisme rhéologique où la constante k'_h est supposée être voisine de l'unité ce qui est souvent le cas pour des solutions protéiniques non dénaturées (5).

C'est sans doute la raison pour laquelle la relation donnée dans ces conditions par Treffers s'applique dans un grand domaine de concentration puisqu'il vérifie jusqu'à des concentrations de 12 % la relation expérimentale

(11) $$\frac{\eta_0}{\eta} = 1-\mathrm{K}.c$$

qui n'est autre que la relation (10) si $\mathrm{K} = \mid \eta \mid$.

(*) Séance du 8 novembre 1976.

(1) A. M. Meffroy-Biget, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 183.
(2) A. M. Meffroy-Biget, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 263.
(3) M. L. Huggins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, n° 20, 1942, p. 2716.
(4) H. P. Treffers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 1405.
(5) A. M. Meffroy-Biget, *J. Poly. Sc., Polym. Let.*, ED 14-1, 11-1, 1976.
(6) A. M. Meffroy-Biget, A. Unanue et P. Stevenoot, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 179.
(7) A. M. Meffroy-Biget, A. Unanue, P. Stevenoot et M. S. Roudesli, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 429.
(8) E. O. Kraemer, *Ind. Eng. Chem.*, 30, 1938, p. 1200-1203.
(9) J. Meffroy et A. M. Meffroy-Biget (en préparation).
(10) G. Valiron, *Équations fonctionnelles et applications*, Masson, Paris, III, §. 43, 1945, p. 96.
(11) M. S. Roudesli, A. M. Meffroy-Biget et A. Unanue (en préparation).
(12) M. S. Roudesli, A. M. Meffroy-Biget, P. Stevenoot et A. Unanue (en rédaction).

Faculté des Sciences de Rouen,
Laboratoire
de Chimie Physique macromoléculaire,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de la perméation gazeuse et liquide de mélanges binaires 1.3-butadiène-isobutène à travers des copolymères 1.3-butadiène-acrylonitrile : influence de l'épaisseur de la membrane.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Brun**, **Christian Larchet** et **Michel Guillou**, présentée par M. Georges Champetier.

Les caractéristiques de séparation de membranes en copolymère 1.3-butadiène-acrylonitrile lors de la perméation gazeuse ou liquide de mélanges binaires 1.3-butadiène-isobutène sont étudiés en fonction de l'épaisseur de la membrane, pour deux valeurs de la pression en aval. L'inverse proportionnalité des flux à l'épaisseur a été vérifiée pour des valeurs de cette dernière comprises entre 12 et 500 μ. La sélectivité ne dépend pas de l'épaisseur lorsque la pression en aval est voisine de zéro, elle en dépend par contre lorsque la pression en aval est maintenue égale à 1 atm.

The effect of the thickness of the membrane during gaseous and liquid permeation of binary mixtures of 1,3-*butadiene and isobutene, on the separation characteristics of nitrile butadiene rubber membranes has been studied, for two values of the downstream pressure. Fluxes were found to increase inversely proportional to thickness, between* 12 *and* 500 μ. *Thickness is without effect on selectivity, when downstream pressure approches zero. Selectivity decreases in accordance with decreasing thickness, when downstream pressure is* 1 atm.

INTRODUCTION. — La perméation de gaz et de liquide à travers des parois membranaires, qui a fait durant ces dernières années l'objet de nombreuses recherches, est susceptible d'apporter une solution originale à des problèmes de fractionnement, actuellement résolus

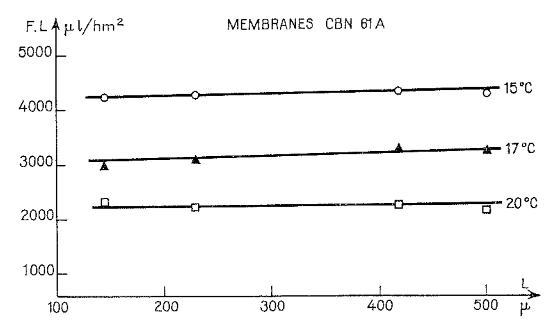


Fig. 1. — Évolution du produit flux-épaisseur (en microns × litre/h.m² STP) en fonction de l'épaisseur de la membrane, en perméation gazeuse, sous une pression de 1,8 atm.

grâce à des techniques parfois délicates et coûteuses. La membrane étudiée est un copolymère 1.3-butadiène-acrylonitrile, dont le comportement chimique est similaire à celui d'un solvant utilisé lors de la distillation extractive des hydrocarbures en C 4, l'acétonitrile.

Parmi ces hydrocarbures, notre choix s'est porté sur le couple 1.3-butadiène-isobutène, ces deux corps ayant des températures d'ébullition voisines. Nous avons étudié l'influence de l'épaisseur (1) de la membrane sur les grandeurs caractéristiques de la séparation le flux (F) et la sélectivité, cette dernière étant définie par

$$\alpha = \frac{x'}{1-x'} \frac{1-x}{x},$$

x et x' représentant respectivement les titres massiques du 1.3-butadiène en amont et en aval de la membrane.

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL. — Le dispositif expérimental se compose d'une cellule de diffusion thermorégulée dérivant de celle de Binning [(1), (2)] et d'un circuit d'alimentation et de recette permettant de faire fonctionner la membrane en régime dynamique. Les flux du perméat et du rejet sont mesurés par volumétrie sur les vapeurs condensées à basse température.

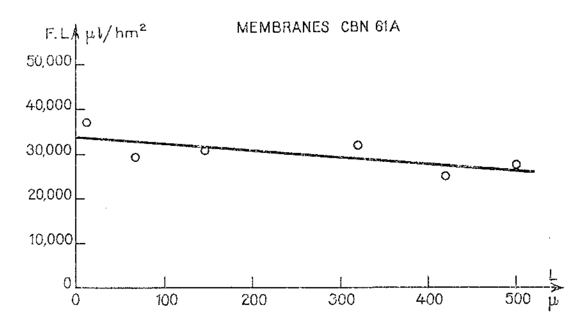


Fig. 2. — Évolution du produit flux-épaisseur en fonction de l'épaisseur de la membrane en pervaporation à 15°C.

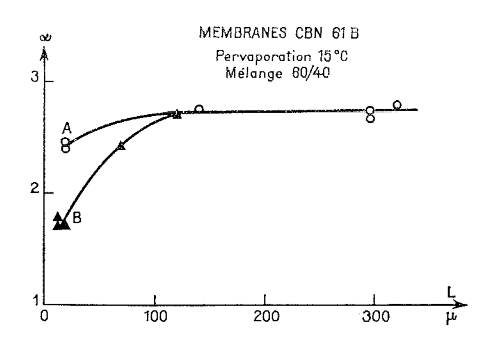


Fig. 3. — Évolution de la sélectivité en fonction de l'épaisseur de la membrane.

Les compositions de la charge et du perméat sont déterminées par chromatographie en phase gazeuse. La membrane réalisée par l'Institut français du Caoutchouc est obtenue par moulage sous presse d'un élastomère contenant 100 g de 1.3-butadiène et 61 g d'acrylonitrile, vulcanisé au cours du moulage grâce à l'incorporation préalable de 2 % de dicumylperoxyde. Les expériences ont été menées dans une première série sous une pression de perméat (aval) de 80 mm de mercure, et dans une seconde série de 700 mm de mercure.

INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR SUR LE FLUX. — La loi de FICK [(3), (4)], dans laquelle le coefficient de diffusion D est constant ou fonction de la concentration implique que dans des conditions opératoires déterminées, le flux de diffusion F soit inversement proportionnel à l'épaisseur 1 de la membrane.

Les figures 1 et 2 montrent que le produit F.I n'évolue pas de manière significative entre 500 et 12 μ, que l'on soit en perméation gazeuse (*fig.* 1) ou en pervaporation (*fig.* 2).

Dans les deux cas, un calcul statistique (5) indique qu'au seuil de confiance 95 % le flux est inversement proportionnel à l'épaisseur. L'hypothèse généralement admise (4),

selon laquelle le phénomène de transfert est limité par la cinétique de diffusion et non par les cinétiques de sorption aux interfaces se trouve ainsi confirmée.

INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR SUR LA SÉLECTIVITÉ. — Les résultats diffèrent selon la valeur de la pression du perméat. A faible pression (80 mm de mercure) la sélectivité se révèle indépendante de l'épaisseur dans un large domaine (500-19 μ), (*fig.* 3, courbe A), ce qui est conforme aux résultats énoncés par Aptel (6), et qui portent sur des systèmes semblables. Elle en dépend par contre lorsque la pression aval n'est plus considérée comme nulle, accusant une régression sensible dès que l'épaisseur descend en dessous de 100 μ (courbe B).

(*) Séance du 27 octobre 1976.

(1) R. C. BINNING, R. J. LEE, J. F. JENNINGS et E. C. MARTIN, *Ind. Eng. Chem.*, 53, n° 1, 1961, p. 47.
(2) N. N. LI, R. G. LONG et E. J. HENLEY, *Ind. Eng. Chem.*, 57, n° 3, 1965, p. 18.
(3) J. CRANK et G. S. PARK, *Diffusion in Polymers*, Academic Press, 1968.
(4) J. G. VAN AMERONGEN, *Rubber Chem. and Technol.*, 37, 1964, p. 1065.
(5) J. P. BRUN, G. BULVESTRE, A. KERGREIS et M. GUILLOU, *J. Appl. Polym. Sc.*, 18, 1974, p. 1663-1683.
(6) P. APTEL, J. CUNY, J. JOZEFOWICZ, G. MOREL et J. NEEL, *J. Appl. Polym. Sc.*, 16, 1972, p. 1061-1076.
(7) J. P. BRUN, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Paris VI, 1974.

Laboratoire de Thermodynamique
et
d'électrochimie des matériaux,
Université Paris Val-de-Marne,
avenue du Général-de-Gaulle,
94000 *Créteil.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Benzylation sélective : régiospécificité lors de l'hydrogénolyse d'*exo *et d'*endo-*benzylidène acétals du galactose.* Note (*) de MM. **Patrick Rollin** et **Pierre Sinaÿ**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Le O-allyl-6 di-O-benzyl-2.4 α-D-galactopyrannoside de benzyle — intermédiaire pour la synthèse d'oligosides branchés en 3 et 6 du galactopyrannose — est préparé par hydrogénolyse régiospécifique du O-allyl-6 O-benzyl-2 O-*exo*-benzylidène-3.4 α-D-galactopyrannoside de benzyle. Le O-allyl-6 di-O-benzyl-2.3 α-D-galactopyrannoside de benzyle est préparé par hydrogénolyse régiospécifique du O-allyl-6 O-benzyl-2 O-*endo*-benzylidène-3.4 α-D-galactopyrannoside de benzyle.

Benzyl 6-O-*allyl*-2,4-*di*-O-*benzyl*-α-D-*galactopyranoside—an intermediate in the synthesis of branched oligosaccharides containing a 3 and 6 disubstituted galactopyranose unit—has been prepared by regiospecific hydrogenolysis of benzyl* 6-O-*allyl*-3,4-O-exo-*benzylidene*-α-D-*galactopyranoside. Benzyl* 6-O-*allyl*-2,3-*di*-O-*benzyl*-α-D-*galactopyranoside has been synthesized by regiospecific hydrogenolysis of benzyl* 6-O-*allyl*-3,4-O-endo-*benzylidene*-α-D-*galactopyranoside.*

La parution d'une note préliminaire de A. Lipták ([1]) sur l'hydrogénolyse de différents benzylidènes acétals de sucres nous conduit à publier sans tarder nos propres observations dans ce domaine ([2]).

Dans le cadre d'un programme de synthèse chimique de certains déterminants antigéniques des substances de groupe sanguin ([3]), nous avons été amenés à envisager une préparation rapide du O-allyl-6 di-O-benzyl-2.4 α-D-galactopyrannoside de benzyle (III). Ce composé a été récemment obtenu ([4]) par monobenzylation conventionnelle du O-allyl-6 O-benzyl-2 α-D-galactopyrannoside de benzyle (II). Nous décrivons ici une benzylation régiospécifique de l'hydroxyle axial du diol (II).

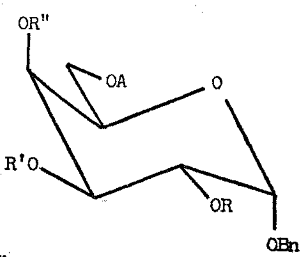
Le O-allyl-6 α-D-galactopyrannoside de benzyle (I) ([5]) est quantitativement transformé en O-allyl-6 O-benzylidène-3.4 α-D-galactopyrannoside de benzyle par action de l'α, α-diméthoxytoluène dans le N,N-diméthylformamide, en présence d'acide *p*-toluènesulfonique ([6]) (1 h à 60°). Le composé obtenu, homogène en chromatographie sur couche mince (chloroforme), est en réalité un mélange d'*endo* et d'*exo*-diastéréo-isomères, dont les proportions respectives (6 : 4) sont faciles à évaluer avec précision par repérage en RMN des protons benzyliques de l'acétal ([7]), le signal à haut champ correspondant au proton de l'acétal benzylique ayant une configuration *exo*. Il est possible d'obtenir les deux stéréo-isomères à l'état pur par cristallisation fractionnée :

Exo-isomère (VII) : F 96-98° (éther-éther de pétrole), $[\alpha]_D^{20}$ +72° (c = 1, chloroforme); spectre de RMN protonique (CCl_4) : δ 2,75 (s large, 1, OH), 4,65 (système AB, 2, J 12 Hz, CH_2Ph), 4,85 (d, 1, J 4, 5 Hz, H-1), 5,70 (s, 1, *CH*Ph *exo*), 7,27 (s, 10,Ph). Une irradiation à δ 3,82 (H-2) affine le signal de OH et le signal de H-1 devient un singulet.

Endo-isomère (IX) : F 70-71° (éther-éther de pétrole), $[\alpha]_D^{20}$ +101,5° (c = 1, chloroforme); spectre de RMN protonique (CCl_4) : δ 2,68 (d, 1, J 7 Hz, OH), 4,64 (système AB, 2, J 12 Hz, CH_2Ph), 4,90 (d, 1, J 4,5 Hz, H-1), 6,03 (s, 1, *CH*Ph *endo*), 7,30 (s,10, Ph). Une irradiation à δ 3,86 (H-2) les signaux de OH et de H-1 en singulets.

Une acétalation du triol (I) dans le benzène à l'aide de benzaldéhyde en présence d'acide *p*-toluènesulfonique, avec élimination en continu de l'eau formée en cours de la réaction ([8]), conduit sensiblement au même résultat (rendement quantitatif et proportions équimo-

léculaires d'*exo* et d'*endo* stéréo-isomères). Le procédé de Baggett et coll. ([7]) (*tert*-butanol, benzaldéhyde et acide *p*-toluènesulfonique) conduit également à un mélange de stéréo-isomères.



I R=R'=R''=H

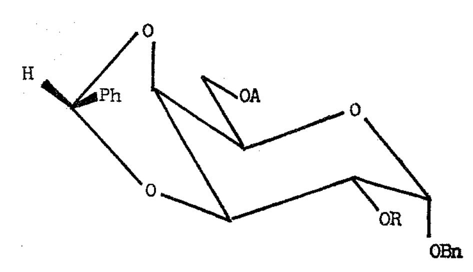
II R=Bn,R'=R''=H

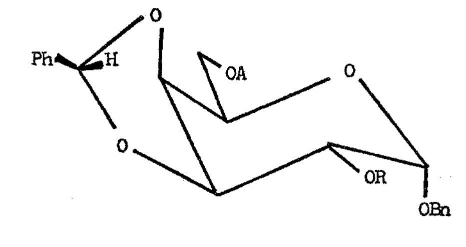
III R=R''=Bn, R'=H

IV R=R'=Bn, R''=H

V R=R''=Bn, R'=Ac

VI R=R'=Bn, R''=Ac





VII R=H
VIII R = Bn

IX R = H
X R = Bn

A = $-CH_2-CH=CH_2$
Bn = $-CH_2Ph$

Les deux composés monobenzylés VIII et X ont été préparés soit par benzylation (bromure de benzyle, hydrure de sodium, N,N-diméthylformamide) du mélange des diastéréo-isomères VII et IX puis séparation par chromatographie sur colonne de gel de silice (benzène-éther, 24 : 1, v/v), soit par benzylation dans les mêmes conditions des deux diastéréo-isomères purs (Rdt = 90 %).

O-allyl-6 O-benzyl-2 O-*exo*-benzylidène 3.4 α-D-galactopyrannoside de benzyle (VIII) : sirop, $[\alpha]_D^{20} +83°$ (c = 1,03, chloroforme); spectre de RMN protonique (CCl_4) : δ 3,45 (dd, 1, $J_{1,2}$ 4Hz, $J_{2,3}$ 8 Hz, H-2), 4,65 (système AB, 2, J 12 Hz, CH_2Ph), 4,77 (d, 1, J 4, 5 Hz, H-1), 5,87 (s, 1, *CH*Ph *exo*), 7,17-7,35 (m, 15, Ph).

O-allyl-6 O-benzyl-2 O-*endo*-benzylidène 3.4 α-D-galactopyrannoside de benzyle (X) : sirop, $[\alpha]_D^{20}$ +95° (*c* = 1,25, chloroforme); spectre de RMN protonique (CCl_4) : δ 4,90 (d, 1, J 4,5 Hz, H-1), 5,98 (s, 1, *CH*Ph *endo*), 7,25-7,33 (m, 15, Ph).

Lorsque l'*exo*-benzylidène VIII est traité par $LiAlH_4$-$AlCl_3$ (9) (dans éther-dichlorométhane 2 : 1, v/v, quelques minutes à température ambiante), le O-allyl-6 di-O-benzyl-2.4 α-D-galactopyrannoside de benzyle (III) est obtenu de façon stéréospécifique (Rdt) = 85 % sous forme d'un sirop incolore, $[\alpha]_D^{20}$ +97,5° (*c* = 1, chloroforme); (4) $[\alpha]_D^{20}$ +99° (*c* = 1, chloroforme); spectre de RMN protonique ($CDCl_3$) : δ 3,39 (s large, 1, OH, disparaît par addition de D_2O), 3,50 (d, 2, J 8 Hz, H-6 et H-6'), 4,92 (d, 1, J 4,5 Hz, H-1), 5,05-5,35 et 5,65-6,08 (protons éthyléniques du groupement allyle), 7,27 et 7,31 (2 s, 15 H, Ph). Par acétylation (anhydride acétique-pyridine), le composé III est transformé en son acétate V, $[\alpha]_D^{20}$ +108° (*c* = 1,1, chloroforme); (4) $[\alpha]_D^{20}$ +109,5° (*c* = 1, chloroforme); spectre de RMN protonique (CCl_4) : δ 1,89 (s, 3 Ac équatorial), 4,83 (d, 1, J 4,5 Hz, H-1), 7,23 et 7,27 (2 s, 15, Ph). Les deux composés III et V sont identiques aux dérivés correspondants préparés par Augé et coll. (4).

Lorsque l'*endo*-benzylidène X est hydrogénolysé comme indiqué ci-dessus, une ouverture spécifique se produit (Rdt = 87 %), conduisant au O-allyl-6 di-O-benzyl-2.3 α-D-galactopyrannoside de benzyle IV, sirop, $[\alpha]_D^{20}$ +84° (*c* = 1, chloroforme); (4) $[\alpha]_D^{20}$ +85° (*c* = 1, chloroforme); spectre de RMN protonique ($CDCl_3$) : δ 2,61 (s, 1, OH), 4,90 (d, 1, J 3 Hz, H-1), 5,10-5,40 (m, 2, protons éthyléniques terminaux du groupement allyle), 5,70-6,10 (o, 1, proton éthylénique interne du groupement allyle). Par acétylation (anhydride acétique-pyridine), le composé IV est transformé en son acétate VI, $[\alpha]_D^{20}$ +92° (*c* = 1,24, chloroforme); (4) $[\alpha]_D^{20}$ +90° (*c* = 1, chloroforme); spectre de RMN protonique (CCl_4) : δ 2,03 (*s*, 3, Ac axial), 3,35 (*d*, 2, J 8 Hz, H-6 et H-6'), 3,65 (dd, 1, $J_{1,2}$ 3,5 Hz, $J_{2,3}$ 9,5 Hz, H-2), 4,85 (d, 1, J 3,5 Hz, H-1), 5,50 (1, H-4, allure trompeusement simple, transformé en singulet par irradiation à δ 6,00), 7,22 (s, 15, Ph). Les deux composés IV et VI sont identiques aux dérivés correspondants préparés par Augé et coll. (4).

La régiosélectivité de l'ouverture des O-benzylidène acétals est largement déterminée par l'encombrement stérique de substituants voisins (10). Dans le cas du stéréo-isomère *exo* VIII, l'acide de Lewis attaque exclusivement l'atome d'oxygène équatorial, ce qui conduit par hydrogénolyse à un dérivé benzylé axial.

L'examen d'un modèle moléculaire montre une difficulté d'accès de l'atome d'oxygène axial par suite de la présence du groupe phényle *endo*. Au contraire, dans le cas du stéréoisomère *endo* X, l'acide de Lewis attaque spécifiquement l'atome d'oxygène axial.

Grâce à cette remarquable stéréodirectivité, le composé III peut être maintenant préparé en trois étapes à partir du composé connu I. Afin d'améliorer le procédé, la mise au point d'une méthode spécifique de synthèse à haut rendement du composé cristallin VII est alors à rechercher. Quant à l'hydrogénolyse régiospécifique de X, elle s'ajoute, sur le plan synthétique, au remarquable procédé au stannylidène (4).

Les composés nouveaux décrits ont fourni des analyses centésimales en accord avec les structures proposées.

(*) Séance du 8 novembre 1976.

(1) A. Liptak, *Tetrahedron Lett.*, 1976, p. 3551.
(2) P. Rollin et P. Sinaÿ, *Réunion Section Orléans, Soc. Chim. France*, 25 novembre 1976.
(3) J. C. Jacquinet et P. Sinaÿ, *Tetrahedron*, 32, 1976, p. 1693.

(4) C. AUGÉ, S. DAVID et A. VEYRIERES, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.*, 1976, p. 375.
(5) P. A. GENT et R. GIGG, *J. Chem. Soc.*, *Perkin I*, 1974, p. 1446.
(6) M. E. EVANS, *Carbohydr. Res.*, 21, 1972, p. 473.
(7) N. BAGGETT, K. W. BUCK, A. B. FOSTER et J. M. WEBBER, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 3401.
(8) M. A. OLDHAM et J. HONEYMAN, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 986.
(9) *Voir* par exemple S. S. BHATTACHARJEE et P. A. J. GORIN, *Can. J. Chem.*, 47, 1969, p. 1195.
(10) A. LIPTAK, I. JODAL et P. NANASI, *Carbohydr. Res.*, 44, 1975, p. 1.

Laboratoire de Biochimie structurale,
U.E.R. de Sciences fondamentales et appliquées,
45045 *Orléans Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de méthylène morpholiniums et thiamorpholiniums.*

Note (*) de **Henri Moskowitz, Marc Boutroy** et **Marcel Miocque,** présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Facilement accessibles à partir des amines chlorées, des amino-alcools ou des thiols aminés, les éthers-oxydes de propargyle et d'amino-éthyle, ainsi que les thioéthers-oxydes correspondants, ont été cyclisés en méthylène morpholiniums et thiamorpholiniums isolables sous forme d'iodures.

Easily synthesized from haloamines, amino alcohols or amino mercaptans, propargyloxyethylamines or propargylthioethylamines have been cyclised to methylene morpholiniums and thiomorpholiniums, isolated as iodides.

Les cyclisations d'amines acétyléniques par attaque nucléophile de l'azote sur la triple liaison ont fait, depuis les travaux initiaux de Campbell et Fatora ([1]), l'objet de plusieurs applications conduisant à des pipéridiniums [([2]) à ([5])] ou à des pyrrolidiniums [([4]), ([5])]. Les méthylène-3 morpholiniums et thiamorpholiniums ne semblent pas avoir été étudiés; seules des méthylène-2 morpholines ont été synthétisées par cyclisation de propargylaminoéthanols, la réaction impliquant une attaque de l'oxygène sur la triple liaison [([6]), ([7])].

Motivée par l'obtention de dérivés parasiticides, notre étude a porté sur la synthèse de deux séries d'hétérocycles : les méthylène-3 morpholiniums **9** à **12**, obtenus par cyclisation des éthers-oxydes **1** à **4** précédemment décrits [([8]), ([9])], et les méthylène-3 thiamorpholiniums **13** à **16**, issus des thioéthers correspondants **5** à **8** :

$$HC \equiv C-CH_2-A-CH_2-CH_2-N\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$$

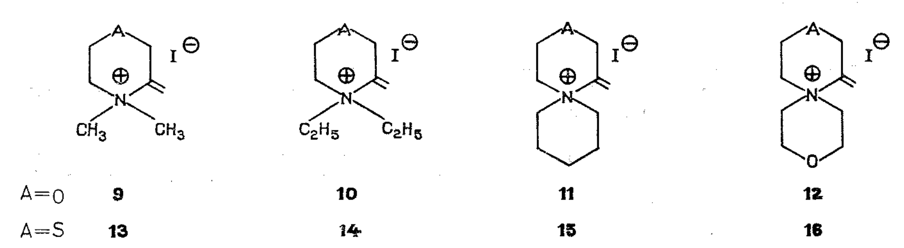
$-N\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$	= diméthylamino-;	A = o **1**;	A = S **5**;
	= diéthylamino-;	A = o **2**;	A = S **6**;
	= pipéridino-;	A = o **3**;	A = S **7**;
	= morpholino-;	A = o **4**;	A = S **8**;

Le dérivé **6** est obtenu par chauffage dans l'éthanol de diéthylamine et de sulfure d'iodoéthyle et de propyne ($É_8$ 98°C; Rdt 61 %). Les composés **7** et **8** sont préparés par action du bromure de propargyle sur le pipéridinoéthanethiol ou le morpholinoéthanethiol (**7** : $É_{14}$ 129°C; Rdt 50 %, **8** : $É_1$ 110°C; Rdt 64 %).

La pureté de ces dérivés est vérifiée par l'analyse élémentaire, la chromatographie en phase gazeuse et la détermination du poids moléculaire ([10]). On observe en infrarouge les fréquences acétyléniques à 2 110 et 3 290 cm^{-1}. Le spectre de ^1H RMN (solvant D_2O ou DMSO d_6, δ/TMS) est caractérisé par un triplet (un proton) à $2{,}25.10^{-6}$ dû à $-C{\equiv}C-H$ et un doublet (deux protons) à $3{,}20\text{-}3{,}30.10^{-6}$ dû à $-S-CH_2-C{\equiv}CH$.

Les composés **1** et **5** ne peuvent être isolés, car ils se cyclisent lors de leur préparation.

Les éthers-oxydes ou thioéthers-oxydes sont chauffés à 80°C en milieu aqueux. Après élimination du solvant, le résidu est lavé à l'éther, ce qui permet de récupérer l'amine non cyclisée, puis neutralisé à l'acide iodhydrique. Les iodures d'ammoniums quaternaires sont recristallisés dans l'acétone ou dans un mélange acétone-alcool. Le rendement est de 57 à 92 % pour les dérivés **9** à **12** mais seulement de l'ordre de 10 % pour les composés **13** à **16** :



Les composés **9** et **13** sont obtenus par traitement à l'acide iodhydrique du mélange réactionnel formé lors de la préparation des dérivés **1** et **5**.

La structure de ces dérivés cycliques est confirmée par l'analyse élémentaire et surtout par l'étude des spectres infrarouges et de ^{1}H RMN.

En infrarouge, on constate la disparition des fréquences acétyléniques à 2 120 et 3 330 cm^{-1} et l'apparition d'une bande située vers 1 655-1 665 cm^{-1}, attribuable au groupement $> C{=}CH_2$ et une bande vers 3 090-3 100 cm^{-1} due à l'hydrogène vinylique.

En ^{1}H RMN, on observe essentiellement un signal (deux protons) vers 5,60-5,80.10^{-6}, attribuable à $> C{=}CH_2$, et un singulet (deux protons) vers 4,55.10^{-6} (3,80 pour le dérivé **16**), dû au $-CH_2-$ situé en α de l'oxygène (ou du soufre) et de la double liaison.

Nous avons étudié également la cyclisation d'acides dérivés des éthers-oxydes acétyléniques

$$HOOC-C\equiv C-CH_2-O-CH_2-CH_2-N\begin{smallmatrix}\diagup R_1\\ \diagdown R_2\end{smallmatrix}$$

17 et **18**

17 $-N\begin{smallmatrix}\diagup R_1\\ \diagdown R_2\end{smallmatrix}$ = diéthylamino-, **18** $-N\begin{smallmatrix}\diagup R_1\\ \diagdown R_2\end{smallmatrix}$ = pipéridino-.

En effet, la présence d'un groupement attracteur en α de la triple liaison doit faciliter la cyclisation [([2]), ([3])]. Mais l'isolement et la purification des dérivés cycliques sont délicats, c'est pourquoi nos rendements n'ont pas dépassé 40 % lors de l'obtention des deux composés suivants (technique de cyclisation précédemment décrite, en utilisant de l'acide bromhydrique) :



En infrarouge, on observe une bande vers 1 670 cm^{-1} (>C=CHCOOH) et une bande vers 1 720 cm^{-1} (acide conjugué). Le spectre de ^{1}H RMN est caractérisé par un singulet (un proton) vers 6,70-6,80 . 10^{-6} (H vinylique) et un singulet (deux protons) à 4,60-4,80 . 10^{-6} dû au $-CH_2-$ en α de l'oxygène et de la double liaison.

(*) Séance du 22 novembre 1976.

(1) K. N. Campbell, F. Fatora et B. K. Campbell, *J. Org. Chem.*, 17, 1952, p. 1141.
(2) M. Olomucki et I. Marszak, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2239.
(3) M. Olomucki et I. Marszak, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1409.
(4) J. Maldonado, M. Duchon d'Engenieres, M. Miocque et J. A. Gautier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 2409.
(5) M. Miocque, M. Duchon d'Engenières et J. Sauzières, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 1777.
(6) A. T. Bottini, J. A. Mullikan et C. J. Morris, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 373.
(7) R. D. Dillard et N. R. Easton, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 2580.
(8) H. Moskowitz, J. Blanc-Guenee et M. Miocque, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1406.
(9) J. A. Gautier, M. Miocque, H. Moskowitz et M. Loisy, *Ann. pharm. fr.*, 29, 1971, p. 39.
(10) J. A. Gautier et F. Pellerin, *Ann. pharm. fr.*, 10, 1952, p. 401.

Laboratoire de Chimie organique
Faculté de Pharmacie,
3, *rue Jean-Baptiste-Clément,*
92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'amino-3 hydroxy-4 pyridones-2.*
Note (*) de MM. **Maâmar Hamdi** et **Valentin Hérault**, présentée par M. Henri Normant.

La nitration de la méthyl-6 hydroxy-4 pyridone-2 est effectuée de façon sélective. Sa réduction catalytique en présence d'agents acétylants permet d'obtenir, selon les conditions, les dérivés partiellement ou totalement acétylés de la méthyl-6 hydroxy-4 amino-3 pyridone-2, ou sa cyclisation en dérivé oxazolo-pyridone.

6-methyl 4-hydroxy 2-pyridone is mononitrated by a selective method. Catalytic reduction of 3-nitro derivative and action, simultaneous or successive, of various acetylative agents leads to partial or total acetylation of the functions three or four in 6-methyl 4-hydroxy 3-amino derivative, or induce their cyclisation into oxazolo-pyridone. Some pharmacodynamic properties are investigated.

INTRODUCTION. — On sait depuis longtemps (1) que l'action de l'ammoniac sur des hydroxypyrones-2 telles que **1** conduit le plus souvent à la formation d'un hétérocycle azoté. Cependant, la mobilité des protons des groupes >NH et —OH accentue la prototropie et conduit donc à préciser, parmi les structures possibles **2** *a.b.c*, quelle serait la forme dominante : pyridones ou pyridine (2). Dans le cadre d'une étude chimique et pharmacodynamique de composés pyridoniques aminés, nous avons d'abord précisé la structure de **2** et celle de son dérivé nitré **3**, mentionné par les mêmes auteurs (2).

Dans certains cas on peut obtenir les cycles pyridoniques par simple chauffage des pyrones en solution ammoniacale. Et selon plusieurs indications [(3), (4)] ces cycles peuvent être nitrés aux sites 3 et (ou) 5, suivant la nature de l'agent de nitration. Cependant, nous avons réalisé, avec un rendement de 85 %, la mononitration spécifique de **2** *a*, par attaque électrophile préférentielle au site 3. Notre technique consiste d'abord à précipiter la pyridone de son milieu ammoniacal par addition d'acide chlorhydrique strictement nécessaire. Le précipité brut est ensuite dissous dans HNO_3 concentré : la réaction, qui est exothermique, doit être poursuivie sans chauffage, et elle est achevée par addition d'acide goutte à goutte. Dès l'apparition de vapeurs rousses et d'un précipité jaunâtre, le mélange réactionnel est versé sur la glace, et le précipité isolé est recristallisé dans le mélange eau-éthanol. L'étude spectrale approfondie a confirmé et précisé la structure hydroxy-4 pyridone-2 des composés **2** *a* et **3**, (tableaux I, II).

RÉDUCTION DIRECTE DE **3**. — Par réduction catalytique en présence de palladium sur charbon à 10 % dans l'éthanol, **3** conduit à un autre dérivé cristallisé (F 290°C, décomp.). Les analyses montrent la réduction exclusive du groupe nitro-3 avec conservation de la structure pyridone-2. Ce dérivé **4** est à la fois peu soluble dans les solvants usuels et très sensible à l'air : l'apparition du groupe amino-3 lui confère une réactivité comparable à celle des α-amino-phénols. Ainsi, les réactifs carbonylés, comme l'acide acétique, provoquent sa cyclisation en un dérivé oxazolo. Parmi les 2 types de structures plausibles, **5** *a* ou **5** *b*, nos résultats actuels orientent plutôt vers le maintien de la forme pyridonique.

RÉDUCTION ACÉTYLANTE. — Si la réduction de **3** est effectuée en présence d'un agent acétylant (AcOH, Ac_2O), le groupe hydroxy-amino qui apparaît est acétylé sans nouvelle cyclisation. Avec l'acide acétique seul on obtient le dérivé acétylamino-3, tandis qu'un excès d'anhydride acétique conduit au diacétylamino-3 acétoxy-4.

Pour ces 2 composés **6** et **7** la structure pyridone-2 est conservée. **6** peut être désacétylé en présence d'acide chlorhydrique dilué et donne le chlorhydrate de **4**, qui est ainsi stabilisé.

C. R. Acad. Sc. Paris, t. 284 (10 janvier 1977)

TABLEAU II

Composés	**2** *a* — DMSO d_6	**3** — DMSO	**4** — DMSO	**6** — DMSO C_5D_5N	**7** — DMSO $CDCl_3$
RMN (100 MHz, $\delta . 10^{-6}$)	2,10 CH_3, 6	2,20 CH_3, 6	2,05 CH_3, 6	2,15 { 2,10 CH_3, 6 2,16 $NCOCH_3$, 3 }	1,85 1,81 CH_3, 6
	5,40 H, 3 5,60 H, 5	5,84 H, 5	5,60 H, 5	5,65 5,85 H, 5	1,82 2,35 { $N(COCH_3)_2$, 3 $OCOCH_3$ 3,4 }
	10,80 { NH, 1 OH, 4 }	12,0 { NH, 1 OH, 4 }	11,50 { NH_2, 3 NH, 1 OH, 4 }	9,30 9,75 NH, 3 12,50 12,60 { NH, 1 OH, 4 }	5,10 6,15 H, 5 12,14 12,30 NH, 1
Infrarouge (KBr, $\nu_{cm^{-1}}$)	1 670 1 620 } C=O	1 680 1 630 } C=O	1 650 1 610 } C=O	1 640 1 610 } C=O	1 620 C=O
		1 530 1 370 } NO_2	1 640 1 540 1 300 } $HNCOCH_3$	1 650 1 540 1 300 } $NHCOCH_3$	1 720 1 630 } $N(COCH_3)_2$
	3 500 2 500 } NH, OH	3 500 2 600 } NH, OH	3 400 2 700 } NH, OH	3 500 2 500 } NH, OH	1 785 1 240 1 170 } $OCOCH_3$
Ultraviolet [λ_{max} (nm) (EtOH) log ε]	283 4,01	230 295 355 3,66 3,40 3,82	220 300 4,25 3,77	220 295 4,50 4,30	210 308 4,55 4,22

Les analyses élémentaires et spectrales de **6** et **7** sont concordantes. Le spectre de RMN de **6** dans DMSO d_6 donne 4 signaux (rapports 6, 1, 1, 2), dont les 2 à δ plus élevés disparaissent par deutériation. L'addition de C_6D_6 résout le premier signal en 2 pics séparés par 6 Hz. L'addition simultanée de C_6D_6 et D_2O donne dans le même domaine un doublet et un singulet correspondant au méthyle en 6 et au méthyle du groupe acétyl-amino-3.

TABLEAU I

Dans la pyridine, ces 2 méthyles sont aussi séparés et 5 signaux apparaissent d'intensités 3, 3, 1, 1, 2. Le spectre de **7** montre un signal voisin de 12.10^{-6} disparaissant par deutériation : il correspond non à un proton du groupement acétyl-amino-3 mais au groupe >NH de l'hétérocycle.

CONCLUSIONS. — Par action de l'acide nitrique sur des pyridones-4 et aussi par acétylation d'autres pyridones-2, nous avons parfois obtenu la transformation des cycles en structures pyridiniques ([5]). Par contre, dans le présent travail, l'action de HNO_3 sur **2** conduit sélectivement au dérivé mononitré **3**, et les réductions de **3** conservent la forme pyridone-2.

L'utilisation de solvants acétylés dans les réductions catalytiques a permis de préciser les conditions d'une acétylation sélective des fonctions hydroxy-4 et amino-3 : N-acétylation partielle au site 3 puis acétylation totale en 3 et 4. Un chauffage prolongé diminue les rendements et favorise une réaction complémentaire de cyclisation en dérivé oxazolopyridone.

Parmi les dérivés étudiés, **3**, **4**, **7** s'apparentent à d'autres amino-pyridones susceptibles de posséder une certaine activité biologique ([6]). Quelques tests pharmacodynamiques leur ont donc été appliqués : toxicité, action analgésique, antipyrétique, anti-inflammatoire. D'après les premiers résultats, les composés sont peu toxiques (DL 50 supérieur à 2 000); **3** et **7** manifestent une activité analgésique et antipyrétique d'ordre périphérique (DE 50 de l'ordre de 350 mg/kg), et les index thérapeutiques égalent 4 et 7, respectivement.

Ces indications ont orienté notre choix vers des substituants plus actifs, sur de nouvelles amino-pyridones-2, qui feront l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 27 octobre 1976.

([1]) J. N. Collie, *J. Chem. Soc.*, 1891, p. 617-973.
([2]) Chun Shan Wang, *J. Heter. Chem.*, 7, 1970, p. 389.
([3]) A. G. Burton *Tetraedron Letters*, 1971, p. 2211.
([4]) A. R. Katritzky et J. M. Lagowski, *The Principles of Heterocyclic Chemistry*, Methuen and Co, 1967, p. 31 et 39.
([5]) M. Hamdi et V. Herault, Travaux inédits.
([6]) B. Witzel, T. Y. Shen, P. Graham, R. Clark, A. Pessolano, *Ger. Offen:* 2.055.513 (10/05/1971).

M. H. :
Université des Sciences et Techniques,
Laboratoire
de Chimie organique des Hétérocycles,
Bab-Ezzouar,
Alger, Algérie;

V. H. :
Université Paul-Sabatier,
Laboratoire des Pyrones-Pyridones,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'haptènes en série stéroïde. Mise en place d'un chaînon dicarboné, à fonction carboxylique terminale, en position* 7. Note (*) de M[lle] **Danièle Duval**, MM. **Marcel Azzaro** et **Roméo Emiliozzi**, présentée par M. Léon Velluz.

La réaction de Wittig sur les oxo-7 stéroïdes permet l'obtention de dérivés cyanométhylène-7 qui sont hydrolysés en acides correspondants.

La bromuration en 7 de stéroïdes, suivie de la condensation malonique puis de la saponification et décarboxylation conduit aux dérivés carboxyméthyl-7 dans les deux orientations possibles. Les épimères 7 α et 7 β sont séparés.

Les antigènes obtenus à partir de ces nouveaux composés par condensation avec une sérum-albumine ont été préparés.

Wittig reaction on 7 oxo steroids allowed as to obtain 7 cyanomethylene derivatives which were hydrolyzed into corresponding acids.

Bromination of steroids on C 7 followed by malonic condensation, saponification and decarboxylation led to 7 carboxymethyl derivatives in both orientations. Epimers 7 α and 7 β were separated.

Antigens were prepared from these haptens.

Depuis 1970, les méthodes de préparation des antigènes à partie haptène stéroïde se sont beaucoup affinées. Actuellement, on n'utilise que rarement les groupements fonctionnels du stéroïde pour rattacher l'haptène au support immunogène, et l'on préfère former un lien stéroïde-protéine par l'intermédiaire de chaînons créés artificiellement en des positions éloignées de ces groupements fonctionnels (antigènes dits de deuxième génération). Cette méthodologie découle de l'observation de Midgley ([1]) concernant un antigène de la progestérone greffé à partir du carbone 11 et induisant des anticorps très spécifiques. Par la suite, d'autres positions du squelette stéroïde ont été étudiées par différents auteurs [([2]) à ([6])] et nous-mêmes [([7]) à ([10])]; dans tous les cas, les immunsérums produits sont beaucoup plus spécifiques que ceux obtenus à partir d'antigènes utilisant les groupements fonctionnels du stéroïde. Les positions 6 et 7 se sont révélées particulièrement intéressantes. Il est vraisemblable que les groupements fonctionnels qui sont demeurés libres ou que la molécule du stéroïde, présentée ainsi dans son entité, agissent comme déterminants antigéniques.

Cette Note rapporte d'une part la condensation selon Wittig du cyanométhylphosphonate de diéthyle ([11]) sur les oxo-7 stéroïdes et d'autre part la condensation malonique sur les bromo-7 stéroïdes.

Les oxo-7 et bromo-7 stéroïdes sont obtenus à partir des mêmes matériaux de départ à savoir les hydroxy-3 β ène-5 et les éthylènedioxy-3 ène-5 stéroïdes par action respective, pour les premiers du chromate de sodium, pour les seconds du N bromo succinimide (NBS).

Les éthylènedioxy-3 ène-5 stéroïdes dérivent des oxo-3 ène-4 stéroïdes par action de l'éthylène glycol.

Notre étude prend pour modèles les stéroïdes suivants : déhydroépiandrostérone (hydroxy-3 β oxo-17 androstène-5), testostérone (oxo-3 hydroxy-17 β androstène-4), dihydrotestostérone (oxo-3 hydroxy-17 β (5 α) androstane), progestérone (dioxo-3-20 pregnène-4).

L'oxydation chromique de l'éthylènedioxy-3 acétoxy-17 β androstène-5 conduit au dérivé oxo-7 correspondant : éthylènedioxy-3 oxo-7 acétoxy-17 β androstène-5 (I) qui,

par hydrogénation catalytique dans l'acide acétique, fournit l'éthylènedioxy-3 oxo-7 hydroxy-17 β (5 α) androstane (II), F 171-172°. Par condensation de (II) avec le cyanométhylphosphonate de diéthyle, on obtient l'éthylènedioxy-3 cyanométhylène-7 acétoxy-17 β (5 α) androstane (III), F 203-204°.

	R_1	R_2
a	H	CH_2CO_2H
b	CH_2CO_2H	H

La saponification du groupement acétate, suivie d'une décétalisation conduit à l'oxo-3 cyanométhylène-7 hydroxy-17 β (5 α) androstane (IV), F 237-239°. Enfin, par hydrolyse alcaline dans l'éthylène glycol, on obtient l'oxo-3 carboxyméthylène-7 hydroxy-17 β (5 α) androstane (V), F 261-264°.

Dans des conditions opératoires identiques, le composé (I) n'a pas donné lieu à la formation du dérivé cyanométhylène-7 attendu. Par contre, cette même condensation

effectuée à partir de l'acétoxy-3 β oxo-7 éthylènedioxy-17 androstène-5 conduit, après saponification et décétalisation, à l'hydroxy-3 β cyanométhylène-7 oxo-17 androstène-5 (VI), F 176-179°.

De même, la condensation du cyanométhylphosphonate de diéthyle avec le diacétoxy-3 β, 17 β androstène-5 fournit le dihydroxy-3 β, 17 β cyanométhylène-7 androstène-5 (VII), F 121-124°, également obtenu par réduction par le borohydrure de sodium du composé (VI).

L'action du NBS avec irradiation sur l'acétoxy-3 β éthylènedioxy-17 androstène-5, F 142-143° a été précédemment décrite ([12]) et conduit au dérivé 7 α bromé (VIII) prédominant F 148-151° (après recristallisation).

La condensation sur ce produit brut du diéthylsodiomalonate suivie de la décétalisation puis de la saponification et élimination de la fraction neutre conduit au mélange des deux épimères 7 α et 7 β de l'acide malonique substitué, de solubilité différente, autorisant l'enrichissement en l'un des épimères.

La décarboxylation puis la cristallisation fractionnée permet l'accès aux épimères séparés, l'hydroxy-3 β carboxyméthyl-7 α oxo-17 androstène-5 (IX *a*), F 280-281° et l'hydroxy-3 β carboxyméthyl-7 β oxo-17 androstène-5 (IX *b*), F 247-255°.

L'action du NBS avec irradiation sur l'éthylènedioxy-3 acétoxy-17 β androstène-5, F 203° (acétate dioxolanne de la testostérone) suivie de la condensation du diéthylsodiomalonate et de la saponification conduit au mélange des épimères maloniques 7 α et 7 β.

La décarboxylation puis la séparation par chromatographie de partage sur colonne des épimères (X *a*) et (X *b*) qui sont identifiés pour chacun d'entre eux par spectroscopie RMN, permet d'accéder, après leur décétalisation, aux haptènes correspondants, l'oxo-3 carboxyméthyl-7 α hydroxy-17 β androstène-4 (XI *a*), F 226-229° et l'oxo-3 carboxyméthyl-7 β hydroxy-17 β androstène-4 (XI *b*), F 200-205°.

L'action du NBS avec irradiation sur le bis-éthylènedioxy-3-20 pregnène-5, F 179-181° (bis-dioxolanne de la progestérone) suivie de la condensation du diéthylsodiomalonate et de la saponification conduit au mélange des épimères maloniques 7 α et 7 β.

La décarboxylation puis la séparation par chromatographie de partage sur colonne des épimères (XII *a*) et (XII *b*) qui sont identifiés pour chacun d'entre eux par spectroscopie RMN, permet d'accéder, après leur décétalisation, aux haptènes correspondants, le dioxo-3-20 carboxyméthyl-7 α pregnène-4 (XIII *a*), F 206-210° et le dioxo-3-20 carboxyméthyl-7 β pregnène-4 (XIII *b*), F 195-198°.

Les analyses élémentaires et les spectres infrarouge et RMN des composés nouvellement décrits sont en accord avec les structures attendues.

La condensation de ces haptènes avec la sérum-albumine bovine (BSA) par la méthode des anhydrides mixtes ([13]) conduit aux antigènes correspondants. L'incorporation de l'haptène par rapport à la BSA est de l'ordre de 20 : 1 (mole à mole). L'immunisation de Lapins par ces antigènes a été effectuée et l'étude des immunsérums produits est en cours.

Par ailleurs ce type de préparation est actuellement étendu à la série des corticostéroïdes.

(*) Séance du 27 octobre 1976.

([1]) A. R. MIDGLEY et G. D. NISWENDER, *Steroid Assay by Protein Binding* (Geneve, *2nd Karolinska Symposium on Research Methods in Reproductive Endocrinology*, Diczfalluzy, éd.); *Acta Endocri. Kbh.*, Supp. 147, 1970, p. 320.

([2]) H. R. LINDNER, E. PEREL et A. FRIEDLANDER, in *Research on Steroids*, 4, 1970, p. 197, M. FINKELSTEIN, C. CONTI, A KLOPPER et C. CASSANO, éd., Pergamon Press.

(3) D. Exley, M. G. Johnson et P. D. G. Dean, *Steroids*, 18, n° 5, 1971, p. 605-620.
(4) F. Bauminger, H. R. Lindner et A. Weinstein, *Steroids*, n° 6, 1973, p. 847.
(5) F. C. Den Hollander, B. K. Van Weemen et G. F. Woods, *Steroids*, 23, n° 4, 1974, p. 549.
(6) A. Weinstein, H. R. Lindner, A. Friedlander et S. Baumincer, *Steroids*, n° 6, 1972, p. 789.
(7) R. Condom, D. Duval et R. Emiliozzi, *Comptes rendus* 276, série C, 1973, p. 303.
(8) R. Condom et R. Emiliozzi, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 983.
(9) R. Condom et R. Emilliozzi, *Steroids*, 23, n° 4, 1974, p. 483-498.
(10) M. Linder et R. Emiliozzi, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 807.
(11) A. K. Bose et R. M. Ramer, *Steroids*, 11, 1968, p. 27.
(12) C. Djerassi, G. von Mutzenbecher, J. Fajkos, D. H. Williams et H. Budzikiewicz, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 1965 p. 817.
(13) J. R. Vaughan Jr, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3547.

Laboratoire de Chimie Physique organique,
U.E.R.D.M. et Laboratoire de Biochimie,
U.E.R. de Médecine,
Université de Nice,
06000 *Nice.*

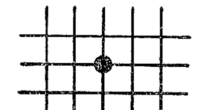
NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

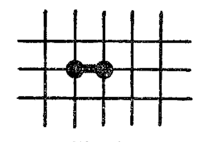
CHIMIE PHYSIQUE. — *Discussion du choix des groupes de sites utilisés dans les traitements statistiques (méthode de Bethe).* Note (*) de **Alain Cartier** et **Jean Barriol**, Correspondant de l'Académie.

Les auteurs montrent qu'en utilisant la compatibilité des groupes de 1 et n sites dans la méthode de Bethe, on n'améliore pas forcément le résultat en augmentant la valeur de n. C'est le cas, dans un réseau à 1, 2 ou 3 dimensions, quand le groupe de n sites comporte n-1 paires de premiers voisins, résultant ainsi de l'adjonction successive de n-2 sites séparables (voisins d'un seul site du groupe) au groupe de 2 sites.

The authors show that in Bethe's method, the results obtained by comparing the groups of 1 *and n sites will not necessarily improve on increasing the value of n. It is the case when the group of n sites (in a linear, square or spatial lattice) contains n-*1 *pairs of neighbouring sites, such a group resulting from successive adding of n-*2 *separable sites (first neighbours of only one site of the group) to the group of* 2 *sites.*

Lorsque l'on étudie le problème de l'adsorption monocouche avec interaction à l'aide d'une méthode de groupes de sites ([1]), on a souvent tendance à construire les groupes de 1, 2 et 5 sites représentés sur la figure 1 car, dans ce cas, les résultats obtenus à partir des 3 groupes de sites sont rigoureusement identiques. Mais il est évident que la construction





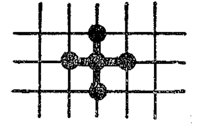


Fig. 1

d'autres groupes de sites sur le réseau carré plan conduirait à des résultats numériques légèrement différents ([2]). Le but de ce travail est de démontrer que, cependant, si les nouveaux groupes formés présentent la particularité de comporter un nombre de sites supérieur d'une unité au nombre de paires de premiers voisins situés à l'intérieur du groupe, le résultat demeurera rigoureusement identique à celui obtenu à partir des groupes de 1, 2 et 5 sites qui présentent eux-mêmes cette particularité. De plus, la méthode utilisée pour cette démonstration permet de simplifier les calculs dans le cas de groupes comportant un nombre de sites relativement élevé.

1. Rappel de la méthode utilisée dans le cas de l'adsorption monocouche avec interaction ([3]). — La fonction de grande partition utilisée peut s'écrire :

$$(1) \qquad \Xi = \Xi_1' \, \Xi_2 \qquad \text{où} \quad \Xi_1' = \sum_{N_1} g_1 j_s \exp\left[\frac{\mu N_1 - E_1 - \overline{\overline{E}}_{12}}{kT}\right]$$

où Ξ_1' représente la fonction de partition relative au groupe de sites et prenant en compte l'interaction moyenne avec l'extérieur du groupe. $\overline{\overline{E}}_{12}$ est l'énergie moyenne d'interaction entre les molécules adsorbées sur les sites du groupe et les molécules adsorbées sur les sites extérieurs qui leur sont premiers voisins, g_1 le nombre de configurations à l'intérieur

du groupe comportant le même nombre N_1 de molécules adsorbées et ayant la même énergie, j_s la fonction de partition interne de la molécule adsorbée et μ son potentiel chimique.

Si $-u_0$ représente l'énergie d'adsorption sur un site et ε l'énergie d'interaction de 2 molécules adsorbées sur 2 sites premiers voisins, $E_1 = -N_1 u_0 + P_1 \varepsilon$ où P_1 désigne le nombre de paires de premiers voisins formées par les molécules adsorbées.

Nous pouvons alors écrire :

(2) $$\Xi'_1 = \sum_{N_1} g_1 \xi^{N_1} \zeta^{P_1} \eta^{\nu}$$

en posant $\xi = j_s \exp(\mu + u_0/k\,T)$, $\zeta = \exp(-\varepsilon/k\,T)$ et $\eta^{\nu} = \exp(-\overline{\overline{E}}_{12}/k\,T)$, ν désignant le nombre total de paires formées entre les sites occupés du groupe et leurs premiers voisins extérieurs au groupe.

Dans ces conditions

(3) $$\Xi_1'^{(1)} = 1 + \xi\eta^z = 1 + \xi\eta^4$$

pour le site unique et

(4) $$\Xi_1'^{(2)} = 1 + 2\xi\eta^{z-1} + \xi^2 \eta^{2z-2} \zeta = 1 + 2\xi\eta^3 + \xi^2 \eta^6 \zeta,$$

(5) $$\Xi_1'^{(5)} = (1 + \xi\eta^3)^4 + \xi(1 + \xi\eta^3\zeta)^4$$

respectivement pour les groupes de 2 et 5 sites, en remarquant que les relations (3) et (4) restent valables pour les groupes constitués d'une paire ou d'un site unique pour toutes les valeurs du nombre z de premiers voisins d'un site et en particulier dans les réseaux à 3 dimensions dans l'étude de problèmes différents (Lattice-gas) ([4]).

Ces relations permettent de calculer le degré d'occupation moyen Θ d'un site du groupe au moyen de la relation

(6) $$\Theta = \frac{\overline{N_1}}{B} = \frac{1}{B} \xi \frac{\partial \operatorname{Log} \Xi_1'^{(B)}}{\partial \xi},$$

où B désigne le nombre de sites constituant le groupe.

Appliquée à (3) et (4) cette relation conduit à

(7) $$\frac{\Theta}{1-\Theta} = \xi\eta^z,$$

et

(8) $$\frac{\Theta}{1-\Theta} = \frac{\xi\eta^{z-1}(1 + \xi\eta^{z-1}\zeta)}{1 + \xi\eta^{z-1}},$$

la combinaison de ces 2 relations conduisant à l'une des équations équivalentes

(9) $$(1-\Theta)\eta^2 + (2\Theta - 1)\eta - \Theta\zeta = 0$$

et

(10) $$\eta(1 + \xi\eta^{z-1}) = 1 + \xi\eta^{z-1}\zeta.$$

Si maintenant nous appliquons la relation (6) à la fonction de grande partition du groupe de 5 sites, nous obtenons :

(11) $$\overline{N}_1 = 5\Theta = \frac{4\xi\eta^3(1 + \xi\eta^3)^3 + \xi(1 + \xi\eta^3\zeta)^4 + 4\xi^2\eta^3\zeta(1 + \xi\eta^3\zeta)^3}{(1 + \xi\eta^3)^4 + \xi(1 + \xi\eta^3\zeta)^4}.$$

Si nous reportons dans cette relation la relation déduite de (10) pour $z = 4$, nous faisons apparaître

(12)
$$\left\{\begin{aligned} 5\Theta &= \frac{5\xi\eta^4(1+\xi\eta^3)}{(1+\xi\eta^4)(1+\xi\eta^3)}, \\ \Theta &= \frac{\xi\eta^4}{1+\xi\eta^4}. \end{aligned}\right.$$

Cette relation qui est identique à (7) montre la parfaite cohérence entre les résultats obtenus à partir des 3 groupes de sites de la figure 1.

2. CONSTRUCTION D'UN GROUPE COMPORTANT UN SITE SÉPARABLE. — Un site 1 sera dit séparable s'il est directement voisin d'un seul autre site du groupe. Nous désignerons par e le groupe nouveau obtenu en extrayant le site 1 du groupe et par 2 le site de ce groupe premier voisin de 1 (*fig.* 2). Il est possible dans ce cas d'établir une relation entre la fonction de grande partition du groupe total (qui sera noté : 1, e) et celle du groupe e.

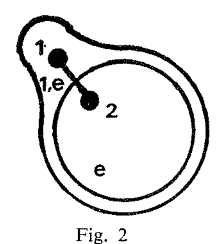


Fig. 2

Nous avons vu que la fonction de grande partition de e s'écrit :

$$\Xi_1'^{(e)} = \sum_{N_1} g_1 \xi^{N_1} \zeta^{P_1} \eta^{\nu}.$$

Nous pouvons aussi remarquer que $\Xi_1'^{(e)}$ est la réunion de sommes correspondant respectivement au site 2 libre (a) et au site 2 occupé (b), soit :

(13)
$$\Xi_1'^{(e)} = \sum_{(a)} + \sum_{(b)} = A + B.$$

Nous pouvons alors construire la fonction de grande partition du groupe 1, e en réunissant les 4 éventualités réunies dans le tableau I. Il vient alors immédiatement, en tenant compte du fait que lorsque l'on passe de e à 1, e le nombre de voisins extérieurs à 2 (dans l'éventualité où celui-ci est occupé) diminue de 1 unité

(14)
$$\begin{aligned} \Xi_1'^{(1,e)} &= \sum_{(a)} + \xi_1 \eta^{z-1} \sum_{(a)} + \eta^{-1} \sum_{(b)} + \xi_1 \eta^{z-2} \zeta \sum_{(b)} \\ &= A(1+\xi_1 \eta^{z-1}) + B\eta^{-1}(1+\xi_1 \eta^{z-1}\zeta). \end{aligned}$$

Le degré d'occupation du site 2 dans 1, e est

(15)
$$\Theta_2 = \frac{(\eta^{-1}+\xi_1\eta^{z-2}\zeta)B}{\Xi_1'^{(1,e)}}$$

et celui du site 1 est

(16)
$$\Theta_1 = \frac{A\xi_1\eta^{z-1} + B\xi_1\eta^{z-2}\zeta}{\Xi_1'^{(1,e)}}.$$

Comme tous les sites du groupe doivent être également occupés, il en résulte que

$$(\eta^{-1}+\xi_1\eta^{z-2}\zeta)\,B = A\,\xi_1\,\eta^{z-1}+B\,\xi_1\,\eta^{z-2}\zeta$$

ou encore

(17) $$B = A\,\xi_1\,\eta^{z},$$

Reportée dans (14) et dans (16), cette relation nous permet d'écrire :

(18) $$\begin{cases} \theta = \dfrac{\xi\eta^{z-1}+\xi^2\eta^{2z-2}\zeta}{1+2\xi\eta^{z-1}+\xi^2\eta^{2z-2}\zeta}, \\ \dfrac{\theta}{1-\theta} = \dfrac{\xi\eta^{z-1}(1+\xi\eta^{z-1}\zeta)}{1+\xi\eta^{z-1}}. \end{cases}$$

Si nous identifions la relation (7) obtenue pour le site unique à (18), il vient : $\eta\,(1+\xi\eta^{z-1}) = 1+\xi\eta^{z-1}\,\zeta$ qui n'est autre que la relation (10) obtenue par comparaison des groupes de 1 et 2 sites.

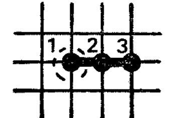
TABLEAU

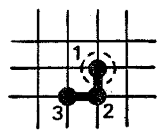
Site 1	Site 2
0	1
0	0
1	1
1	0

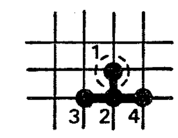
Nous voyons donc que la comparaison entre le groupe 1, *e* et le site unique nous conduit au même résultat que la comparaison entre le groupe de 2 sites et le site unique.

Cependant, ce raisonnement n'est rigoureux que dans le cas où les degrés d'occupation des autres sites du groupe sont égaux à θ_1 et θ_2.

C'est le cas si le nombre de paires formées par les sites du groupe est inférieur d'une unité au nombre de sites du groupe car il est facile de voir que dans ce cas, en extrayant un site séparable du groupe de site considéré, on retrouve un groupe à site séparable et ainsi de suite jusqu'au site unique. La relation (10) étant la relation de compatibilité entre le groupe de 2 sites et le site unique, elle restera valable pour le site 3 des groupes de 3 sites de la figure 3, celui-ci n'étant pas affecté par la présence du site séparable 1, de même elle sera valable pour les sites 3 et 4 des groupes de 4 sites et ainsi de suite. Ce résultat demeure valable pour un nombre de premiers voisins z quelconque et en particulier dans un réseau tridimensionnel.







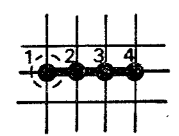


Fig. 3

Mais en revanche, l'équation obtenue en comparant le groupe à site séparable de la figure 4 (dans lequel le nombre de sites et le nombre de paires sont égaux) au site unique

ne sera plus la relation (10) car le groupe obtenu en enlevant le site séparable n'est plus un groupe à site séparable.

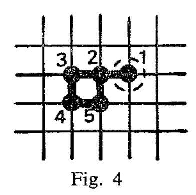


Fig. 4

3. Simplification des calculs dans le cas de groupes comportant des sites dont l'environnement est différent. — Nous constatons que si dans un groupe de sites, il existe deux sites ou plus qui diffèrent par leur nombre de voisins intérieurs et extérieurs, l'équation obtenue en identifiant les degrés d'occupation de ces sites sera plus facile à résoudre (degré moins élevé) et permettra dans la plupart des cas d'obtenir un meilleur résultat que la comparaison du degré moyen d'occupation d'un site de ce groupe avec celui du site unique. C'est ce que nous nous proposons de montrer dans une prochaine communication (5).

Conclusion. — Il apparaît clairement que l'identité des résultats obtenus à partir des groupes de 1, 2 et 5 sites utilisés généralement dans le traitement de l'adsorption monocouche avec interaction (*fig.* 1) ne saurait être interprétée comme devant être obtenue en utilisant n'importe quel groupe de sites. Elle n'est pas due non plus au hasard mais résulte du fait que les trois groupes considérés ont une propriété commune : posséder n sites et n-1 paires de premiers voisins.

(*) Séance du 20 décembre 1976.

(1) R. Peierls, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 32, 1936, p. 471.
(2) J. Barriol et J. L. Rivail, *Éléments de mécanique statistique des systèmes en interaction forte*, Masson, Paris, 1974, p. 87.
(3) A. Munster, *Statistical Thermodynamics*, 1, Springer Verlag, Berlin, 1974.
(4) A. Cartier (à paraître).
(5) A. Cartier et J. Barriol (à paraître).

Équipe de Recherche Associée au C.N.R.S. n° 22, (Interactions Moléculaires),

Laboratoire de Chimie théorique, Université Nancy I, C.O. n° 140, 54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE-PHYSIQUE. — *Les sels d'argent de l'adénine.*

Note (*) de M. **Jacques Pouradier** et Mme **Françoise Garatin**,
transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

Détermination des groupes de l'adénine réagissant avec les ions argent. Il est montré que la composition des sels formés par association d'une molécule d'adénine et d'un ion argent (sel 1-1) dépend des conditions de précipitation (pH de la solution, nature et concentration des sels ajoutés pour ajuster la force ionique...) Les produits de solubilité des sels obtenus ont été déterminés à 25°C.

Determination of the adenine groups reacting with silver ions. It is shown that the composition of the salts formed from the association of one molecule of adenine and one silver ion depends on the conditions of precipitation (pH of solution, nature and concentration of the salts added to adjust the ionic strength...) The solubility products of the silver salts were determined at 25°C.

Cette étude a été entreprise en vue de préciser le mécanisme de l'action des acides nucléiques des gélatines lors de la préparation des émulsions photographiques.

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE. — La formation des sels d'argent de l'adénine a été étudiée potentiométriquement à 25,0 ± 0,1°C à l'aide de la pile

Électrode d'argent	Solution aqueuse d'adénine $c \leqq 5.10^{-3}$M contenant du perchlorate ou du sulfate de sodium pour ajuster la force ionique	Électrode au calomel saturée

dont on suivait le potentiel en fonction de la quantité de nitrate ou de perchlorate d'argent ajouté. Un pHstat maintenait le pH à une valeur prédéterminée et permettait de connaître la quantité de protons libérés. La cellule de mesure était recouverte d'un vernis noir pour éviter la photolyse des sels d'argent.

Précipités à l'état colloïdal, les sels d'argent de l'adénine évoluent lentement et il faut laisser au système le temps d'approcher son état d'équilibre pour obtenir des résultats significatifs. Tous les essais rapportés ci-après ont duré au minimum 5 h mais certains ont été beaucoup plus longs et des contrôles portant sur des suspensions longuement vieillies (jusqu'à 1 mois) ont permis de s'assurer des valeurs obtenues.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — La forme et la position des courbes potentiométriques $E_{Ag} = f(Ag^+ \text{ ajouté})$ dépendent du pH du milieu réactionnel. Au-dessous de pH ~ 4, elles présentent un point d'inflexion unique qui, correspondant exactement à un ion argent ajouté par mole d'adénine, traduit la formation d'un sel 1-1.

Au dessus de pH ~ 9, les courbes possèdent deux points d'inflexion. La position du premier est bien définie et montre la formation d'un sel 1-1. Celle du second est plus fluctuante et ne correspond qu'approximativement à un sel 2-1 (2 ions argent par mole d'adénine).

Au voisinage de la neutralité les courbes présentent un ou deux points d'inflexion suivant les conditions opératoires. En accord avec les résultats de K. Gillen et coll. ([1]) aucun de ces points ne correspond à une relation stœchiométrique simple entre l'argent et l'adénine en raison de la précipitation simultanée des sels 1-1 et 2-1 au voisinage de l'équivalence.

L'analyse des sels 1-1 révèle des différences de composition considérables selon le pH de la précipitation. Les sels formés en milieu alcalin résultent de la substitution d'un hydro-

gène de l'adénine ($C_5N_5H_5$) par un argent et répondent à la formule $Ag\,C_5N_5H_4$, H_2O indépendamment de la composition du milieu réactionnel.

D'après la formule : C 23,1 %, N 26,9 %, H 2,3 %, Ag 41,5 %.

Trouvé (moyenne) : C 23,3 %, N 27,2 %, H 2,1 %, Ag 41,6 %.

En présence d'ions sulfate, et à un degré moindre d'ions perchloriques, la fixation d'un ion argent en milieu acide entraîne celle d'un anion accompagnateur et les sels formés peuvent être représentés par la formule $AgC_5N_5H_5^+$, X^-. C'est ainsi que des sels 1-1 précipités à pH = 2,0 en présence de sulfate de sodium 1, OM se sont avérés à l'analyse correspondre à la formule $AgC_5N_5H_5^+$, $1/2\,SO_4^=$, H_2O.

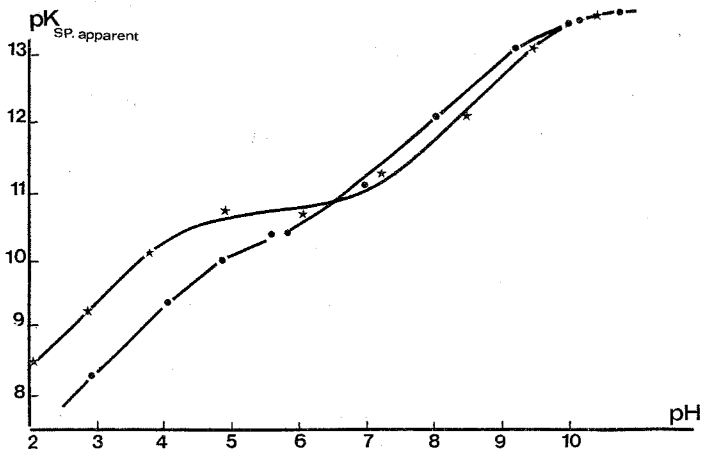


Fig. 1. — Influence du pH sur le produit de solubilité apparent des sels 1-1. ★ en présence d'ions sulfate $9{,}5.10^{-2}$ M; ●, en présence d'ions perchlorate $9{,}5.10^{-2}$ M (moyenne d'au-moins trois mesures).

D'après la formule : C 19,4 %, N 22,7 %, H 2,3 %, Ag 34,9 %, $SO_4^=$ 15,5 %.

Trouvé (moyenne) : C 18,8 %, N 22,3 %, H 2,1 %, Ag 34,7 %, $SO_4^=$ 15,5 %.

L'adénine possédant deux groupes ionisables (pK_a = 4,33 et 9,72) susceptibles de fixer les ions argent on a essayé de préciser le rôle joué par chacun de ces groupes. Pour cela, on a étudié l'influence du pH sur la dissociation des sels 1-1.

Les produits de solubilité *apparents*, constants tout au long d'une courbe potentiométrique, dépendent du pH de la suspension (*fig.* 1). Les courbes représentant leur évolution présentent une cassure plus ou moins nette selon la nature et la concentration des sels en solution. Au-dessus de pH 7,5 ces courbes sont peu influencées par la force ionique. Elles tendent asymptotiquement vers une valeur limite et leur position montre que des deux groupes ionisables de l'adénine, c'est celui de pK_a 9,72 qui fixe le premier les ions argent dans ces conditions. En tenant compte de son degré d'ionisation on peut corriger les produits de solubilité apparents précédemment déterminés et calculer le produit de solubilité vrai. On obtient ainsi $pK_{sp} = 13{,}7 \pm 0{,}2$ et on peut représenter la fixation de l'argent sur l'adénine à ces pH par les deux réactions

$$C_5N_5H_5 + Ag^+ \rightleftarrows AgC_5N_5H_4 + H^+$$

$$C_5N_5H_4^- + Ag^+ \rightleftarrows AgC_5N_5H_4$$

le pK_a de l'équilibre $C_5N_5H_5 \rightleftarrows C_5N_5H_4^- + H^+$ étant 9,72.

Ces équations rendent convenablement compte des quantités de protons libérés comme le montre la figure 2 où sont reportées conjointement les valeurs mesurées (points et croix) et calculées (courbe en pointillé).

Le comportement des suspensions acides dépend des sels ajoutés à la suspension pour en ajuster la force ionique. En présence de sulfate de sodium, les courbes $pK_{sp.app.} = f(pH)$ présentent des paliers nets dont la position révèle l'intervention du groupe de l'adénine

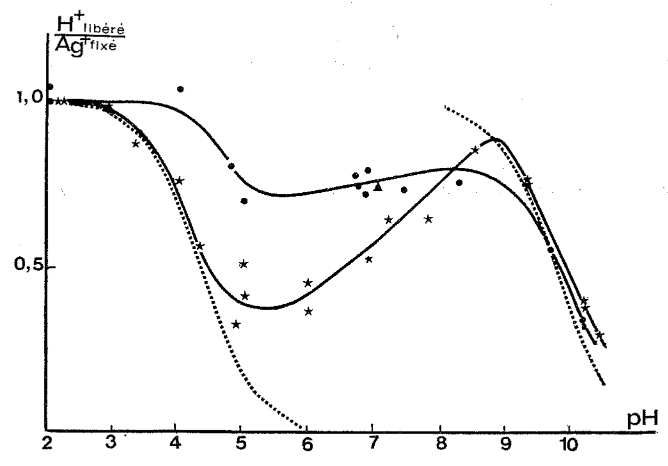


Fig. 2. — Influence du pH sur la libération des protons accompagnant la formation d'un sel 1-1. ---------, courbes théoriques calculées avec : en milieu acide, $pK_a = 4,33$; en milieu alcalin $pK_a = 9,72$; ———, courbes expérimentales : ★, en présence d'ions sulfate $9,5.10^{-2}$ M; ●, en présence d'ions perchlorate $9,5.10^{-2}$ M; ▲, valeur indiquée par K. Gillen et coll. [1] pour une concentration en perchlorate égale à $9,5.10^{-2}$ M.

de $pK_a = 4,33$, le rôle de ce groupe étant par ailleurs corroboré par l'accord entre les courbes calculées et les données expérimentales relatives aux quantités de protons libérés (*fig.* 2). Les produits de solubilité mesurés en présence de sulfate (tableau) augmentent quelque peu avec la concentration de ce sel, mais les variations sont trop faibles pour

TABLEAU

Influence du sulfate de sodium sur le produit de solubilité à 25°C du sel 1 *argent* 1 *adénine précipité à bas* pH

Concentration en Na_2SO_4	$9,5.10^{-2}$	$3,0.10^{-1}$	1,0
pK_{sp}	10,78	10,83	10,96

traduire une intervention directe de ces ions dans les équilibres de dissociation. Il s'agit plutôt d'un effet secondaire et la fixation de l'argent à bas pH en présence de sulfate peut être représentée par les équations

$$C_5N_5H_5 + Ag^+ \rightleftarrows AgC_5N_5H_5^+$$

$$C_5N_5H_6^+ + Ag^+ \rightleftarrows AgC_5N_5H_5^+ + H^+$$

le pK_a de l'équilibre $C_5N_5H_5 + H^+ \rightleftarrows C_5N_5H_6^+$ étant 4,33.

Les résultats obtenus en présence de perchlorate sont plus difficiles à interpréter car aucun des groupes de l'adénine ne peut rendre compte *seul* des données expérimentales et il apparaît que les deux groupes entrent en compétition pour fixer les ions argent, le groupe de pK_a 4,33 étant favorisé par une augmentation de la concentration saline mais son influence restant toujours limitée aux concentrations étudiées ($c \leqq 1{,}0$ M).

CONCLUSIONS. — La composition et les propriétés des sels formés par association d'une molécule d'adénine et d'un ion argent dépendent des conditions de leur précipitation. L'ion argent est fixé sur le groupe de pK_a 9,72 lorsque la précipitation est faite en milieu alcalin, il est fixé sur le groupe de pK_a 4,33 lorsque la précipitation est faite en milieu acide en présence d'ions sulfate.

(*) Séance du 8 novembre 1976.

(1) K. GILLEN, R. JENSEN et N. DAVIDSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2792-2796.

Centre de Recherches
Kodak-Pathé,
30, *rue des Vignerons,*
94300 *Vincennes.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Chaleur d'immersion des gels de silice dans le benzène et le cyclohexane.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Goiffon, Chabane Chelghoum** et **Louis Robert**, présentée par M. Georges Champetier.

La chaleur d'immersion de cinq gels de silice mésoporeux et microporeux a été mesurée dans le benzène et le cyclohexane. Les valeurs des chaleurs d'immersion sont nettement plus faibles pour les gels microporeux. Deux interprétations sont données de ce phénomène, l'une étant basée sur l'hypothèse d'une accessibilité totale de la surface des gels aux molécules de benzène, l'autre étant basée sur l'hypothèse d'une accessibilité limitée. Il est difficile de choisir entre ces deux interprétations.

The heats of immersion of five mesoporous and microporous silica gels have been measured in benzene and cyclohexane. The heats of immersion are lower with microporous gels. Two interpretations of this phenomena can be given, one based on the hypothesis of a complete accessibility of the silica gel surface area for the benzene molecule, a second one based on the hypothesis of a limited accessibility of micropores. Choice between these two interpretations is difficult.

Il a été montré dans une Note précédente (1) que la molécule de benzène adsorbée en phase liquide sur les gels de silice mésoporeux, séchés à 150°C, avait tendance à s'adsorber de chant, c'est-à-dire avec le plan du noyau disposé perpendiculairement à la surface du gel (aire d'encombrement superficiel de la molécule, σ, égale à 25 Å^2). Avec les gels microporeux, on a trouvé que σ augmente en supposant que toute la surface de ces gels (mesurée à l'azote) est accessible aux molécules de benzène. Dans cette hypothèse, on est amené à admettre que, dans le cas des gels microporeux, les molécules de benzène ont tendance à s'adsorber avec le plan du noyau parallèle à la surface, cette orientation à plat pouvant être due à un effet stérique, le rapprochement trop grand des parois des pores empêchant l'orientation spontanée de chant.

Nous avons alors étudié la chaleur d'immersion dans le benzène des divers gels de silice déjà utilisés lors de la détermination de σ (1). Les mesures ont été faites à 20°C à l'aide du microcalorimètre de Calvet. La méthode utilisée est celle de l'ampoule à pointe fragile (2). On utilise 100 à 200 mg de gel qui sont traités dans l'ampoule à 150°C sous 10^{-3} Torr pendant 2 h. Les quantités de chaleur mises en jeu sont importantes (2 à 5 J), ce qui permet de négliger les différentes corrections qui interviennent dans cette méthode (3). Les mesures sont faites sur plusieurs échantillons de manière à limiter les fluctuations de la surface spécifique des gels, inévitables à l'échelle de l'échantillon mis en œuvre (4). La précision des valeurs des chaleurs d'immersion, h_i^0, ainsi obtenues est de l'ordre de 3 %. Le benzène utilisé, benzène pur pour analyse, est déshydraté et conservé sur tamis moléculaire.

Les résultats des mesures sont donnés dans le tableau I ci-dessous.

TABLEAU I

Gels	a^0 (m²/g)	σ (Å²)	h_i^0 (mJ/m²)	h_i^0 cal. (mJ/m²)	a' (m²/g)	σ' (Å²)
D 62	370	25	130	130	370	25
« Merck »	340	26,5	128	126	334	26
D 92	750	34	100	101	577	26
7	630	37	98	91	474	27,8
11	775	38,5	85	86	506	25

Quand on passe des gels mésoporeux aux gels microporeux, on observe une diminution de h_i^0, alors que σ augmente. Une telle diminution peut s'expliquer en admettant qu'il

existe deux valeurs de la chaleur d'immersion des gels de silice dans le benzène, la valeur $h_{i\perp}^{0}$ pour l'adsorption de chant de la molécule de benzène et la valeur $h_{i=}^{0}$ pour l'adsorption à plat.

On peut calculer la fraction de surface, f, où l'adsorption peut se faire de chant, en posant que l'aire d'encombrement superficiel apparent, σ, est donné par la relation

$$\sigma = f\,\sigma_{\perp} + (1-f)\,\sigma_{=},$$

$\sigma_{\perp}$ et $\sigma_{=}$ étant les aires d'encombrement superficiel respectivement pour l'adsorption de chant et l'adsorption à plat. Ces valeurs peuvent être estimées égales respectivement à 25 et 42 Å^2, ce qui permet de connaître f.

La chaleur d'immersion est donnée par

$$h_i^0 = f\,h_{i\perp}^0 + (1-f)\,h_{i=}^0.$$

En adoptant pour valeur de $h_{i\perp}^0$ la valeur obtenue avec le gel D 62, où σ = 25 Å^2, soit 130 mJ/m^2, on trouve que $h_{i=}^0$ vaut environ 75 mJ/m^2. Avec ces données, on retrouve par le calcul des valeurs de h_i^0 très voisines des valeurs expérimentales (*voir* colonne 5 du tableau I).

Ainsi les variations simultanées de σ et de h_i^0 peuvent être expliquées avec l'hypothèse de l'accessibilité totale de la surface des gels aux molécules de benzène.

Cependant une autre explication de ces phénomènes peut être donnée en admettant une hypothèse totalement différente, celle de l'accessibilité limitée de la surface des gels microporeux aux molécules de benzène. En posant que la surface accessible provoque une chaleur d'immersion invariante qui est celle que l'on obtient avec le gel mésoporeux D 62, soit 130 mJ/m^2, on peut calculer la surface a' (pour 1 g de gel) accessible aux molécules de benzène par la relation $a' = a^0\,h_i^0/130$. Les valeurs de a' ainsi calculées sont données dans le tableau I, colonne 6. A partir de ces valeurs a', on déduit les nouvelles valeurs de l'aire d'encombrement superficiel du benzène, σ' (colonne 7 du tableau I). On constate alors que σ' ne varie pratiquement plus, restant de l'ordre de 25 Å^2.

Cette seconde hypothèse d'une accessibilité limitée, calculable à partir de la mesure de la chaleur d'immersion, amène à admettre que la molécule de benzène s'adsorbe toujours de chant sur la surface accessible de tous les gels de silice, mésoporeux ou microporeux.

Si la diminution de la chaleur d'immersion des gels microporeux dans le benzène est due simplement à une diminution de la surface accessible à ces molécules, on devrait observer aussi une diminution de la chaleur d'immersion dans un composé liquide dont les molécules ont un encombrement voisin de celui des molécules de benzène. Nous avons fait dans ce sens des mesures avec le cyclohexane. Les résultats sont donnés dans le tableau II. Nous avons ajouté les résultats obtenus par ailleurs par Lu et Lama ([5]) et Robert ([6]).

On voit que la chaleur d'immersion dans le cyclohexane diminue en même temps que la chaleur d'immersion dans le benzène, le rapport $r = h_i^0$ (benzène)/h_i^0 (cyclohexane) restant assez constant autour d'une valeur moyenne de 2,27. Ce résultat est donc en faveur de la seconde hypothèse.

D'autre part, Mikhail et Shebl ([7]), par une analyse de l'isotherme d'adsorption du benzène en phase gazeuse sur un gel de silice microporeux à l'aide de la méthode t de De Boer, ont été amenés à admettre l'hypothèse d'une adsorption des molécules de benzène sur une

fraction seulement de la surface, les molécules étant adsorbées de chant (σ = 25 Å^2) sur les parois des pores accessibles.

Il est encore difficile de choisir entre les deux hypothèses exposées ci-dessus : 1° adsorption des molécules de benzène sur toute la surface mesurée à l'azote, avec une orientation de chant sur les parois des pores suffisamment larges et orientation tendant à se faire à plat sur les parois des pores très fins par effet stérique; 2° adsorption des molécules uniquement

TABLEAU II

Gels	a^0 (m²/g)	h_i^0 (benzène)	h_i^0 (cyclohexane)	r
D 62...............	370	130	56	2,32
Merck..............	340	128	60	2,13
D 92...............	750	100	40	2,5
7....................	630	98	44	2,23
Réf. (5).............	666	97	45	2,15
Réf. (6).............	470	95	42	2,26

de chant sur la fraction de la surface accessible aux molécules ainsi orientées. Des essais sont en cours pour tenter d'apporter un élément d'information plus direct sur l'accessibilité des molécules de benzène, en cherchant à établir par spectrométrie infrarouge si tout ou partie des groupements OH de surface des gels sont en interaction avec les molécules de benzène adsorbées.

(*) Séance du 24 mai 1976

(1) L. Robert, J.-P. Goiffon, C. Chelghoum et Z. Kessaissia, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 425.

(2) L. Robert, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3356.

(3) M. Laffitte et J. Rouquerol, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3335.

(4) J.-P. Goiffon, *Thèse*, Montpellier, 1974.

(5) B. C. Y. Lu et R. F. Lama, *Trans. Farad. Soc.*, 63, 1967, p. 727.

(6) L. Robert, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2309.

(7) R. SH. Mikhail et F. A. Shebl, *J. Colloid Interface Sci.*, 38, 1972, p. 35.

Faculté des Sciences,
Département de Chimie,
Laboratoire de Chimie des Surfaces,
2, rue Didouche-Mourad,
Alger,
Algérie.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude vibrationnelle de la paire d'ions* AgSCN *dans le N,N-diméthylthioformamide (DMTF) et de l'isomérie thiocyanate-isothiocyanate.* Note (*) de Mme **Danielle Paoli** et M. **Martial Chabanel,** transmise par M. Jean Barriol.

Le thiocyanate d'argent est très soluble dans le DMTF. On montre au moyen des spectrométries infrarouge et Raman que, dans ces solutions, SCN^- et Ag^+ sont en équilibre avec AgSCN et que cette paire d'ions est sous la forme thiocyanate. La formation de paire d'ions est accompagnée d'un accroissement de la constante de force k (CN) et une diminution de k (CS).

Silver thiocyanate is highly soluble in DMTF. *By infrared and Raman spectrometry it is shown that, in these solutions,* SCN^- *and* Ag^+ *are in equilibrium with* AgSCN, *and that this ion-pair is under the thiocyanate form. Ion-pairing is accompanied by an increase of the force constant* k (CN) *and a decrease of* k (CS).

L'étude des thiocyanates alcalins en solution organique a permis de montrer qu'ils forment des paires d'ions du type isothiocyanate MNCS ([1]). Conformément à la classification des cations en deux catégories, *a* et *b* ([2]) ou durs et mous ([3]), on s'attend à ce que l'argent forme une paire d'ions du type thiocyanate MSCN. Divers critères ont été établis [([4]), ([5])] pour permettre la distinction, par spectrométrie de vibration, entre les deux isomères possibles. Cependant ces critères ont été appliqués essentiellement à des composés de coordination formés par des cations très polarisants. Les paires d'ions en solution offrent l'avantage de pouvoir isoler l'interaction anion-cation de toutes les autres interactions susceptibles d'intervenir à l'état solide ([6]).

L'étude de la paire d'ions AgSCN posait un problème expérimental par suite de l'insolubilité de ce sel dans l'eau et dans les solvants aprotiques usuels. Mais Owensby et coll. ([7]) ont montré que l'enthalpie libre de solvatation de Ag^+ est particulièrement élevée dans le diméthylthioformamide (DMTF). Ils ont mesuré les enthalpies libres de transfert des ions Ag^+ et K^+ de l'eau, à différents solvants. Dans la plupart des cas (CH_3NO_2, CH_3OH, carbonate de propylène, DMF...) il y a peu de différence entre les valeurs obtenues pour les deux ions (quelques kcal). Par contre, cette différence atteint -30 kcal dans le cas du DMTF. La forte solvatation de l'argent par le soufre permettait de prévoir une grande solubilité de AgSCN dans ce solvant, ce qui s'est vérifié expérimentalement.

La nature des solutions de AgSCN dans le DMTF a été étudiée par spectrométrie infrarouge (« IR 9 Beckman ») et Raman (« T 800 Coderg », $\lambda = 5\,145$ Å). Le DMTF étant coloré on utilise une cellule tournante en Raman pour éviter l'échauffement. L'ion SCN^- possède trois vibrations : ν_1 pseudo-symétrique dans la zone 700-800 cm^{-1}; ν_2 de déformation dans la zone 400-500 cm^{-1} et ν_3 pseudo-antisymétrique dans la zone 2 000-2 100 cm^{-1}.

TABLEAU I

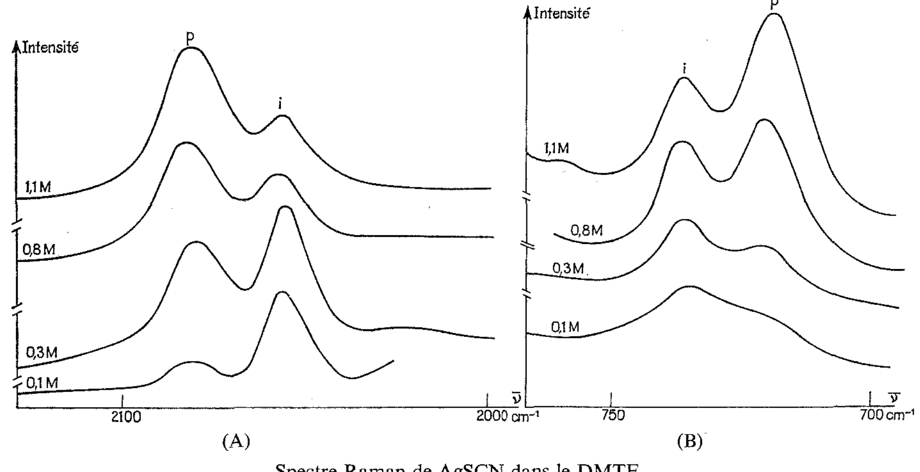
Fréquences de vibration de SCN^- *et de* AgSCN

	ν_1		ν_2		ν_3	
	Infrarouge	Raman	Infrarouge	Raman	Infrarouge	Raman
SCN^-	737	736	465	–	2 056	2 056
AgSCN	721	720	452	–	2 080	2 080
$\Delta\nu$ (AgSCN) .	− 16		− 13		+ 24	
$\Delta\nu$ (LiNCS) ..	+ 30		+ 13		+ 14	

Le tableau I donne les fréquences observées en cm^{-1} ainsi que l'attribution qui en est faite. $\Delta\nu$ désigne l'écart de fréquence entre la paire d'ions et l'ion. A titre de comparaison $\Delta\nu$ a également été reporté pour LiSCN.

La position de la bande ν_3 de l'ion libre SCN^- a été vérifiée sur une solution de thiocyanate de tétraéthylammonium. Les fréquences attribuées à cet ion sont très voisines de celles qui ont été observées dans le diméthylformamide [1].

Pour montrer que l'association formée est bien la paire d'ions AgSCN, et non un complexe supérieur comme $Ag(SCN)_2^-$, la méthode de Job a été appliquée. Des solutions de même concentration (0,37 M) en $AgClO_4$ et en Et_4NSCN ont été utilisées. La courbe des écarts à l'additivité établie à 2 080 cm^{-1} est parfaitement symétrique ce qui prouve que le complexe entre Ag^+ et SCN^- est bien 1-1.



(A) (B)

Spectre Raman de AgSCN dans le DMTF
(A) Zone 2 100-2 000 cm^{-1}; (B) Zone 750-700 cm^{-1}

Le solvant présente une bande de combinaison large et peu intense vers 727 cm^{-1}. Cette bande complique légèrement l'interprétation du spectre infrarouge dans la zone de la fréquence ν_1. En effet, en plus des bandes du soluté à 721 et 737 cm^{-1} il apparaît une bande de solvatation à 765 cm^{-1}. Cette dernière apparaît également dans les solutions de $AgClO_4$ et est donc due à un dédoublement de la bande à 727 cm^{-1}.

La fréquence ν_2 est toujours difficile à observer en Raman. Cependant en solution concentrée, une bande très faible apparaît vers 460 cm^{-1}.

Les attributions ont été vérifiées par effet de dilution (figure). Les déplacements de fréquence sont conformes aux critères [([4]), ([5])] permettant de montrer que AgSCN est sous forme thiocyanate. En effet, la fréquence ν_3 augmente beaucoup moins lorsque le cation se fixe sur l'azote (pour KNCS le déplacement de ν_3 par rapport à SCN^- n'est même pas mesurable). D'autre part, les fréquences ν_1 et ν_2 s'abaissent contrairement à ce qui se passe pour une paire MNCS.

La levée de dégénérescence éventuelle de ν_2 dans AgSCN n'apparaît pas. Cependant, les déplacements de fréquence sont faibles et ce résultat ne suffit pas à montrer que la paire d'ions est linéaire. Les déplacements permettent de calculer approximativement

les variations des constantes de force $k_1 = k$ (CS) et $k_2 = k$ (CN) consécutives à la formation de la paire. Le modèle choisi est linéaire. Un calcul complet nécessiterait la connaissance de la fréquence de vibration AgS. Elle est certainement très basse car aucune bande d'absorption n'a été observée au-dessus de $200\ \mathrm{cm}^{-1}$. Pour SCN^- on a pris un champ de force de valence simple (constante d'interaction $k_{12} = 0$). Les variations relatives des constantes de forces sont pratiquement les mêmes si l'on prend pour k_{12} la valeur mesurée par Jones (8) ($k_{12} = 0{,}9\ \mathrm{N.cm}^{-1}$). Dans le modèle simple les valeurs de k_1 et k_2 sont $k_1 = 5{,}16\ \mathrm{N.cm}^{-1}$ ($\nu_1 = 737\ \mathrm{cm}^{-1}$) et $k_2 = 14{,}34\ \mathrm{N.cm}^{-1}$ ($\nu_3 = 2\,056\ \mathrm{cm}^{-1}$). Le tableau II donne la variation relatives de k_1 et k_2 consécutives à la formation de AgSCN. Trois hypothèses ont été faites concernant la constante de force AgS et la valeur de la fréquence ν (AgS) a également été calculée.

TABLEAU II

Variation relative des constantes de force k (CS) et k (CN)

k (AgS)	0	0,5	1
ν (AgS)	0	150	200
$\frac{\Delta k_1}{k_1}$ % (CS)	−6	−8	−11
$\frac{\Delta k_2}{k_2}$ % (CN)	3,5	3,8	4,2

Le résultat du calcul est peu sensible à l'hypothèse faite sur k (AgS) et l'on peut estimer que $\Delta k_1/k_1 \simeq -8\,\%$ et $\Delta k_2/k_2 \simeq 4\,\%$. Ce résultat est en accord avec un déplacement global des charges de l'azote vers le soufre, ce qui accroît le poids de la formule limite $^-S-C\equiv N$ dans la paire d'ions.

(*) Séance du 8 novembre 1976.

(1) M. CHABANEL, C. MENARD et G. GUIHENEUF, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 253; C. MENARD, *Thèse 3e cycle*, Nantes, 1973.
(2) S. AHRLAND, J. CHATT et N. R. DAVIS, *Quart. Rev.*, 12, 1958, p. 265.
(3) R. G. PEARSON, *Chem. Eng. News*, 31, 1965, p. 90.
(4) J. LEWIS, R. S. NYHOLM et P. W. SMYTH, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 4590.
(5) *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Academic Press, 17, 1975, p. 246.
(6) A. TRAMER, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 241.
(7) D. A. OWENSBY, A. J. PARKER et J. W. DIGGLE, *J. Phys. Chem.*, 96, 1975, p. 2682.
(8) L. H. JONES, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 1069.

Laboratoire de Spectrochimie des Ions,
U.E.R. de Chimie,
B.P. n° 1044,
44037 *Nantes Cedex.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Conductivité électrique dans le système* $AgPO_3$ - PbI_2. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Malugani, Alain Wasniewski, Michel Doreau** et **Guy Robert,** présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des variations de la conductivité électrique totale des verres appartenant au système $AgPO_2$-PbI_3 a été effectuée en fonction de la température et de la composition. La conductivité atteint à 25°C une valeur maximale de 7.10^{-3} (Ω.cm^{-1}) pour une teneur en PbI_2 de 19 % en moles. L'énergie d'activation est minimale pour cette même composition et possède une valeur de l'ordre de 5 kcal.mole^{-1}. La conductivité électronique dans ce matériau est très faible et peut être considérée comme négligeable devant la conductivité ionique.

The electrical conductivity of glasses in the $AgPO_3$-PbI_2 *system is reported. The maximal value of the conductivity reaches about* 7.10^{-3} ($\Omega \times cm$)$^{-1}$ *at* 25°C *for a mole fraction of* 0,19 *in* PbI_2. *Furthermore, the study shows that the electronic contribution is very low and, then, that these glasses are essentially-ionic conductors.*

Plusieurs verres possédant une conductivité ionique élevée ont été préparés au cours des dernières années. C'est ainsi que, en ce qui concerne les conducteurs par les ions Ag^+,

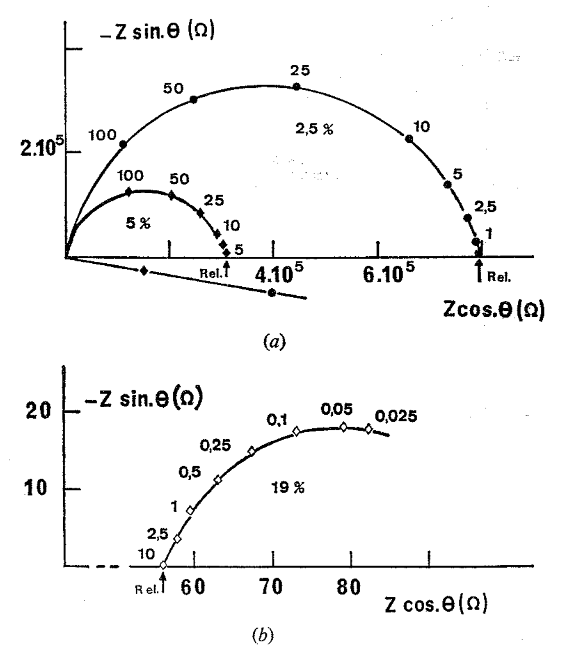


Fig. 1. — Diagrammes d'impédance complexe obtenus à 24°C avec les verres à : 2,5 % et 5 % en moles de PbI_2 (*a*); 19 % en moles de PbI_2 (*b*). Les fréquences sont exprimées en kilohertz.

des conductivités comprises entre 10^{-4} et 10^{-2} (Ω.cm)$^{-1}$ ont été obtenues avec les systèmes Ag_2S-GeS-GeS_2 (1), AgI-Ag_2SeO_4 (2), AgI-$Ag_2Cr_2O_7$ (3) et dans notre laboratoire avec AgI-$AgPO_3$ (4).

Dans le but d'élargir la gamme des matériaux disponibles pour des applications électrochimiques, nous avons continué à porter notre attention sur les systèmes à base de $AgPO_3$. Nous exposons les résultats d'une étude relative au système $AgPO_3$-PbI_2.

Les mélanges de phosphate d'argent et d'iodure de plomb, portés à fusion à des températures variant entre 500 et 650°C dans des tubes en silice scellés sous vide primaire,

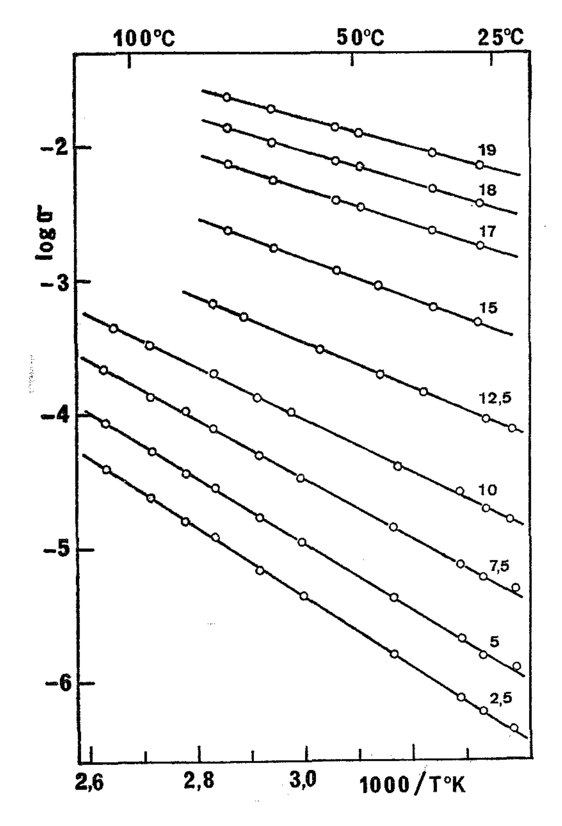


Fig. 2. — Variation de la conductivité électrique totale en fonction de l'inverse de la température pour des verres de composition comprise entre 2,5 et 19 % en moles de PbI_2.

sont trempés à l'air. Des échantillons de forme cylindrique sont taillés dans la masse obtenue et argentés à leurs extrémités par évaporation sous vide. Ils sont ensuite placés dans une enceinte étanche, à l'abri de la lumière, et pressés très légèrement entre deux électrodes de platine. La température est fixée par un four électrique à résistance.

On observe, avec l'augmentation de la température, une tendance à la dévitrification d'autant plus forte que la teneur en PbI_2 est plus élevée. La plasticité des échantillons suit une loi identique. Pour tenir compte de ces phénomènes, nous avons limité nos études à des températures inférieures à 120°C pour les échantillons les plus pauvres en PbI_2 et à 75°C pour les échantillons les plus riches en PbI_2 (composition supérieure à 10 % en moles).

Les études concernant les propriétés de conduction électrique totale ont été effectuées au moyen d'un impédancemètre « Radiometer GB 11 » entre 25 et 10^5 Hz avec une intensité de courant voisine de 30 μA.

La résistance des matériaux a été déterminée à partir du tracé des diagrammes d'impédance complexe [(5), (6), (7)]. La figure 1 représente à titre d'exemple l'évolution de ces diagrammes avec la composition des échantillons.

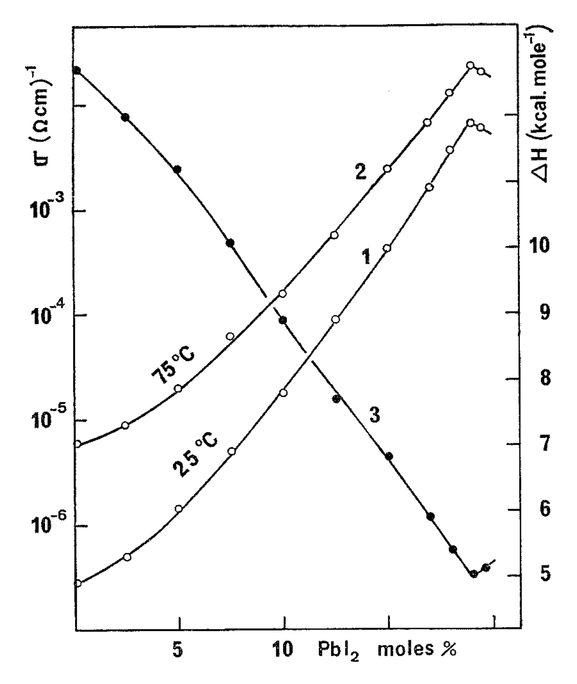


Fig. 3. Influence de la concentration en PbI_2 :
sur la conductivité (courbes 1 et 2); sur l'énergie d'activation (courbe 3).

Les valeurs de la conductivité totale ainsi calculées vérifient dans les domaines de température considérés la relation $\sigma = \sigma_0\, e^{-\Delta H/RT}$.

La représentation de σ, en coordonnées d'Arrhénius, pour des matériaux de différentes compositions montre une variation importante de l'énergie d'activation et de la conductivité avec la teneur en PbI_2 (*fig.* 2).

L'influence de la concentration en PbI_2 sur la conductivité mais également sur l'énergie d'activation est particulièrement mise en évidence par les courbes de la figure 3. La valeur maximale de la conductivité totale est observée pour une teneur en PbI_2 voisine de 19 % en moles. Ce matériau présente l'énergie d'activation minimale de 5 kcal.mole^{-1}. Cette composition correspond à la limite du domaine vitreux : au-delà, il y a précipitation d'iodure d'argent (8) dont la présence est mise en évidence par l'analyse aux rayons X.

Ces valeurs de σ et ΔH sont voisines de celles qui ont été obtenues dans le système $AgPO_3$-AgI.

La conductivité électronique du verre $AgPO_3$ 81 %-PbI_2 19 % a été déterminée par la méthode de Wagner (9) en imposant à une cellule du type C/verre/Ag des tensions inférieures au potentiel de décomposition de l'électrolyte (~ 0,7 V à 25°C). Cette conductivité à 60°C est très faible (~ 10^{-7}) et peut être considérée comme négligeable devant la conductivité ionique.

La conduction dans ce matériau est donc de nature essentiellement ionique et il en est vraisemblablement de même pour les autres compositions. Plusieurs espèces ioniques sont toutefois susceptibles d'assurer la conduction. Il serait donc nécessaire de déterminer les nombres de transport correspondant à chacune de celles-ci. Cette étude, délicate, est en cours et ses résultats seront présentés ultérieurement.

(*) Séance du 15 novembre 1976.

(1) Y. Kawamoto, N. Nagura et S. Tsuchihashi, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 57, (11), 1974, p. 489.

(2) D. Kunze, *Fast Ion Transport in Solids*, W. van Gool, Éd., 1973, p. 405.

(3) B. Scrosati, A. Ricci et M. Lazzari, *J. Appl. Electrochem.*, 6, (3), 1976, p. 237.

(4) J. P. Malugani, A. Wasniewski, M. Doreau et G. Robert, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 111.

(5) J. E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 1969, p. 2657.

(6) E. Schouler, M. Kleitz et C. Deportes, *J. Chim. Phys.*, 70, 1973, p. 923.

(7) D. Ravaine et J. L. Souquet, *J. Chim. Phys.*, 71, 1974, p. 693.

(8) Fiche A.S.T.M., n° 9-374.

(9) C. Wagner, 7e *C.I.T.C.E.*, 1955, p. 361.

Laboratoire d'Électrochimie,
Faculté des Sciences,
25030 *Besançon Cedex.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Comportement électrochimique d'un polycristal de tellurure de cadmium.* Note (*) de **Anne-Marie Baticle** et **Jean-Lou Sculfort,** présentée par M. Georges Champetier.

Le comportement du tellurure de cadmium en solution aqueuse de KOH 1 M a été étudié. Les résultats obtenus sur des polycristaux de type *n* et de type *p* sont comparés. Le mécanisme de réduction des ions $[Fe(CN)_6]^{3-}$ est déterminé. Il fait intervenir préférentiellement les états de surface mais la réduction peut également avoir lieu par injection de trous dans la bande de valence.

The behavior of CdTe *polycrystals in* KOH 1 M *solutions have been studied. The results obtained on p-type and n-type electrodes were compared. We also investigated reduction of* $[Fe(CN)_6]^{3-}$ *ions on p-type electrodes.*

De nombreuses études électrochimiques ont été réalisées sur les composés (II, VI) depuis une dizaine d'années [(1), (2), (3)]; aucune ne concerne les tellurures. C'est pourquoi, après avoir étudié le comportement du tellurure de zinc (4), notre choix s'est porté sur le tellurure de cadmium.

Ce composé, de bande interdite relativement large (1,45 eV), semble intéressant car :

– il peut se préparer facilement sous deux formes, de type *p* ou de type *n*;

– il possède un spectre lumineux qui permet de penser que ce matériau pourrait servir de base à l'élaboration de convertisseurs d'énergie solaire photo-électrochimique (5).

Toutes les expériences ont été réalisées à l'aide des matériaux préparés par le Laboratoire de Physique des Solides du C.N.R.S. (6) de Bellevue. Ils ont été taillés par nos soins sous forme de parallélépipèdes rectangles de quelques millimètres de côté. La mise en place du collecteur de courant est différente suivant le type du semi-conducteur mais le contact électrique réalisé est parfaitement ohmique (7). Avant chaque mesure, les électrodes sont polies mécaniquement sur feutres doux à l'aide de pâtes diamant de grains variables de 40 à 1/4 μ puis lavées, séchées et décapées chimiquement dans une solution de méthanol bromé à 3 % pendant quelques secondes. Les électrodes sont alors montées dans un dispositif tournant (7) puis plongées dans une cellule d'électrolyse contenant une solution de KOH 1 M de marque « Merck Suprapur ».

On impose un balayage cyclique en tension, d'amplitude et de vitesse variables à l'aide d'un potentiostat Fabelle associé à un générateur triangulaire de même marque. Les courbes courant-potentiel $i = f(V)$ sont obtenues sur un enregistreur XY « Hewlett Packard 2 FAM ». Les potentiels ont été mesurés par rapport à une électrode au calomel plongée dans une solution de KCl saturé puis ramenés par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

En milieu électrolyte support seul (KOH 1 M), ces courbes sont différentes suivant que l'on s'adresse à un cristal de type *n* [*fig.* 1 (*a*)] ou de type *p* [*fig.* 2 (*a*)]. Les résultats obtenus sont conformes à la théorie et à ce qui a été observé sur d'autres composés comme Gap (8) :

– ainsi sur un semi-conducteur de type *p*, on obtient un courant anodique pour des potentiels supérieurs à +0,1 V/E.N.H. La pente de Tafel bien supérieure à 60 mV/u.pH est caractéristique d'une dissolution anodique du cristal faisant intervenir les trous de la bande de valence (9) : Pour des potentiels inférieurs à +0,1 V/E.N.H., on n'observe

pratiquement pas de courant cathodique (de +0,1 V à −3 V/E.N.H.); dans ce domaine l'électrode est idéalement polarisable;

— sur un semi-conducteur de type *n*, le courant cathodique important que l'on obtient est dû au dégagement de l'hydrogène; pour des potentiels supérieurs à +0,1 V/E.N.H. on remarque un très faible courant anodique ce qui reste conforme à la théorie ([10]).

Après avoir ajouté des quantités croissantes de ferricyanure de potassium (de concentrations allant de 10^{-4} à 10^{-2} M) au milieu indifférent (KOH 1 M), les courbes courant-potentiel obtenues montrent que :

— sur les électrodes de type *p* [*fig.* 2 (*b*)], un courant limite est observé dans un domaine de potentiel inférieur à −0,5 V/E.N.H. ; le courant est très inférieur à celui obtenu sur une

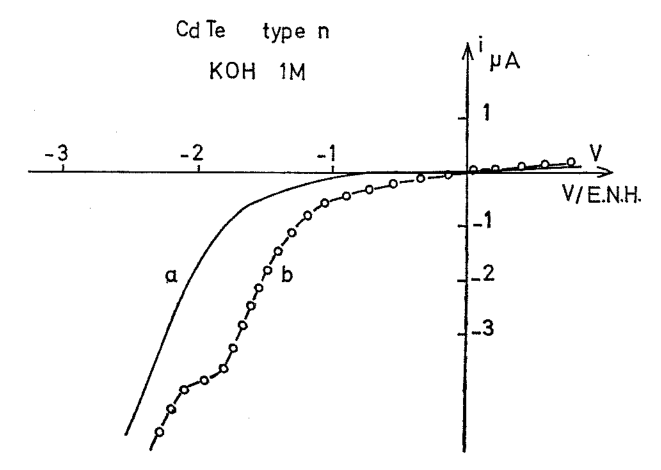


Fig. 1. — Courbe courant-potentiel $i = f(V)$ pour un cristal de type *n*.
(*a*) ———— KOH 1 M; (*b*) −O−O− KOH 1 M+[Fe $(CN)_6$] K_3 10^{-2} M.

électrode métallique (Pt) ([11]) et il reste constant dans un large domaine; le potentiel de courant nul est déplacé de quelques centaines de millivolts vers les potentiels positifs; ce courant limite n'est pas proportionnel à la concentration en ions $[Fe(CN)_6]^{3-}$ sauf pour les faibles valeurs de concentrations ($C < 10^{-3}$ M);

— sur les électrodes de type *n* [*fig.* 1 (*b*)], un palier est observé en polarisation cathodique (−2 V/E.N.H.); ce palier intervient sur une plage de 200 mV puis il est masqué par le dégagement de l'hydrogène. Le courant anodique est très légèrement augmenté en présence des espèces réagissantes mais le potentiel de courant nul n'est pas déplacé.

Ces expériences permettent de montrer que :

— le mécanisme de dissolution anodique du tellurure de cadmium observé sur des électrodes de type *p*, fait intervenir en priorité les trous de la bande de valence;

— le courant observé sur des électrodes de type *p*, au cours de la réduction des ions $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ne peut être un courant de diffusion car il ne varie plus avec la vitesse de rotation de l'électrode aux concentrations élevées. Le mécanisme de réduction se fait par injection de trous dans la bande de valence. Mais il fait également intervenir d'autres

porteurs qui ne peuvent provenir de la bande de conduction car la largeur de la bande interdite est trop importante. Les états à la surface E_S sont donc responsables du phénomène observé. La transition de l'électron e_S de la bande de valence à la surface du solide à l'état de surface considéré est l'étape déterminant la vitesse de la réaction car un accroissement de concentration de l'espèce *ox* n'apporte plus de variation du courant au-delà de 5.10^{-3} M [12]. Les mêmes expériences réalisées sur des électrodes de type *n* permettent de corroborer ces résultats; en effet on n'observe pas de déplacement de courant nul après adjonction des espèces *ox* ce qui confirme l'intervention des états à la surface dans la réaction à l'électrode [8].

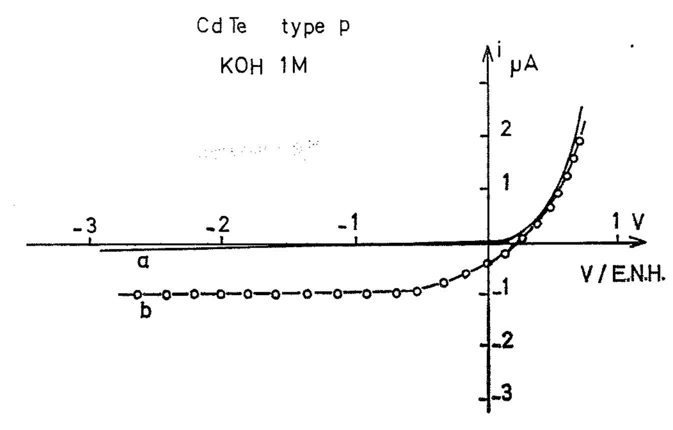


Fig. 2. — Courbe courant-potentiel $i = f(V)$ pour un cristal de type *p*.
(*a*) ———— KOH 1 M; (*b*) —○—○— KOH 1 M + $[Fe(CN)_6]K_3$ 10^{-2} M.

Le mécanisme de réduction du ferricyanure de potassium sur des électrodes de type *p*, est donc une compétition entre les étapes suivantes :

$$[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-} + h^+$$

et

$$\begin{cases} e_S^- \rightarrow e_{ES}^-, \\ e_{ES}^- + [Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{4-}. \end{cases}$$

(*) Séance du 22 novembre 1976.

(1) V. A. Tyagai et G. J. Kolbasov, *Elektrokhimya*, n° 1, 1971, p. 1722.
(2) R. Williams, *J. Electrochem. Soc.*, 114, n° 11, 1967, p. 1173.
(3) R. A. L. van den Berche, F. Cardon et W. P. Gomes, *Surface Science*, 39, 1973, p. 368.
(4) A. M. Baticle et J. L. Sculfort, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 715.
(5) H. Gerischer, *Electroanal. Chem.*, 58, 1975, p. 263.
(6) MM. Rodot et Triboulet du Laboratoire de Physique des Solides ont donné ces cristaux de tellurure de cadmium.
(7) J. L. Sculfort, *Thèse Doctorat ès-Sciences*, Paris, 1976.
(8) R. Memming et G. Schwand, *Electrochim. Acta*, 13, 1968, p. 1299.
(9) Yu Pleskov et V. A. Myamlin, *Electrochemistry of Semiconductors*, Plenum Press, N.Y., 1965.
(10) H. Gerischer, *Advances in electrochemistry and electrochemical Engineering*, IV, Delahay et Tobias, Interscience, N.Y., 1966.
(11) P. Lemasson, *Thèse Doctorat d'État*, Paris, 1974.
(12) H. Gerischer, *Surface Science*, 18, 1959, p. 97.

Laboratoire d'Électrolyse du C.N.R.S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Meudon-Bellevue.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Influence de la température sur la réactivité du benzofuranne en polymérisation cationique.* Note (*) de MM. **Henri Garreau** et **Ernest Marechal,** présentée par M. Georges Champetier.

Les rapports de réactivité du couple benzofuranne-styrène ont été déterminés à diverses températures. Les valeurs des enthalpies et entropies d'activation, calculées en prenant le styrène comme référence sont données et analysées.

The reactivity ratios of the system benzofuran-styrene have been determined at various temperatures. The activation enthalpies and entropies have been calculated with regard to styrene; the values obtained are analyzed.

Des travaux sur la polymérisation et la copolymérisation cationiques du benzofuranne ont déjà été publiés par Sigwalt ([1]) et Higashimura [([2]), ([3]), ([4])]. Une étude de la variation des caractéristiques physiques des polymères et des constantes de transfert en fonction de la température a été également effectuée, par Garreau et Marechal [([5]), ([6])]. Dans le but de compléter ces travaux, nous avons étudié les variations de r_1, et r_2 avec la température de polymérisation θ. Les copolymérisations ont été effectuées dans le chlorure de méthylène, l'amorceur étant $TiCl_4$ et pour des valeurs de la température de polymérisation comprises entre -75 et $+24$°C. Les rapports de réactivité du couple benzofuranne-styrène ont été déterminés de deux façons différentes : par la méthode de Mayo et Lewis ([7]) et par la récente méthode « linéaire de Kelen et Tudos ([8]) » l'écart entre les valeurs trouvées par les deux méthodes n'a jamais excédé 5 % ([9]).

L'indice 1 étant attribué au benzofuranne, et l'indice 2 au styrène, les résultats sont donnés par le tableau

TABLEAU

Influence de la température de polymérisation θ *sur la valeur de* r_1 *et* r_2 *pour le système benzofuranne-styrène*
Solvant : CH_2CL_2; $[TiCl_4] = 10^{-2}$ mole.l^{-1}; $[M] = 0,288$ mole.l^{-1}.

θ °C	r_1	r_2	$1/r_2$	$r_1 r_2$
− 75.........	0,55 ± 0,05	0,53 ± 0,05	1,9	0,18
− 50.........	0,62 ± 0,06	0,55 ± 0,05	1,8	0,34
− 30.........	0,80 ± 0,08	0,71 ± 0,06	1,4	0,57
0..........	0,95 ± 0,09	0,85 ± 0,09	1,2	0,82
+ 24.........	1,08 ± 0,09	1,00 ± 0,09	1,0	1,08

Les valeurs du tableau permettent de tracer en fonction de 1/T (T, température de polymérisation en degré Kelvin) les droites

$$\text{Log}\, r_1 = \frac{\Delta S_{11}^* - \Delta S_{12}^*}{R} - \frac{\Delta H_{11}^* - \Delta H_{12}^*}{RT},$$

$$\text{Log}\, r_2 = \frac{\Delta S_{22}^* - \Delta S_{21}^*}{R} - \frac{\Delta H_{22}^* - \Delta H_{21}^*}{RT}.$$

Dans lesquelles ΔH^*_{ij} et ΔS^*_{ij} représentent respectivement l'enthalpie et l'entropie d'activation pour l'attaque du cation i par le monomère j. Du tracé de ces droites, on déduit

$$\Delta H^*_{11} - \Delta H^*_{12} = 0{,}8 \text{ kcal.mole}^{-1},$$
$$\Delta H^*_{22} - \Delta H^*_{21} = 0{,}7 \text{ kcal.mole}^{-1},$$
$$\Delta S^*_{11} - \Delta S^*_{12} = 2{,}8 \text{ cal.mole}^{-1}.\text{deg}^{-1},$$
$$\Delta S^*_{22} - \Delta S^*_{21} = 2{,}5 \text{ cal.mole}^{-1}.\text{deg}^{-1}.$$

Ces valeurs des rapports de réactivité sont en assez bon accord avec les résultats de Higashimura (4) :

$$r_1 = 0{,}95 \pm 0{,}1; \qquad r_2 = 0{,}8 \pm 0{,}1$$

(amorçage par BF_3OET_2 dans $C_2H_4Cl_2$ à 30°C).

Le produit $r_1\, r_2$ augmente avec la température, ce qui est le cas le plus généralement rencontré en polymérisation cationique, bien qu'aucune explication théorique satisfaisante de ce phénomène n'ait jamais été donnée.

Les valeurs des grandeurs thermodynamiques calculées et la valeur de $1/r_2$ permettent de classer le benzofuranne (BF) et le styrène (St) l'un par rapport à l'autre. Nous donnons ci-dessous ces classements selon le terme considéré.

Terme entropique (correspondant au facteur de fréquence) : St > BF. Terme enthalpique (coefficient de 1/T) : BF $\geqq$ St. Valeur de $1/r_2$: BF > St sauf à 24°C (BF = ST).

Il semble donc que le choix entre les deux monomères par un même cation soit plutôt de nature enthalpique, le terme entropique prenant plus d'importance aux températures de polymérisations plus élevées.

(*) Séance du 15 novembre 1976.

(1) P. Sigwalt, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3800.
(2) A. Mizote, T. Tanaka et T. Higashimura, *Kobunshi Kagaku*, 23, 1966, p. 78.
(3) A. Mizote, T. Tanaka et T. Higashimura, *Kobunshi Kagaku*, 23, 1966, p. 84.
(4) A. Mizote, T. Tanaka et T. Higashimura, *Kobunshi Kagaku*, 23, 1966, p. 239.
(5) H. Garreau et E. Marechal, *Europ. Polym J.* (sous presse).
(6) H. Garreau et E. Marechal (à paraître).
(7) F. R. Mayo et F. M. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1594.
(8) T. Kelen et Tudos, *J. Macrom. Sc. Chem.*, A 9 (1), 1975, p. 1.
(9) H. Garreau, *Thèse*, Rouen, 1975.

I.N.S. de Chimie industrielle et I.S.H.N.,
B.P. n° 8,
76130 *Mont-Saint-Aignan*.

PHYSICOCHIMIE STRUCTURALE. — *Étude conformationnelle de trois phénothiazines-*10 *substituées. Corrélations avec leurs propriétés biologiques et principalement l'activité antiparkinsonienne.* Note (*) de MM. **Jacques Barbe, Alain Blanc** et M[me] **Anne-Marie Chauvet-Monges,** présentée par M. Paul Laffitte.

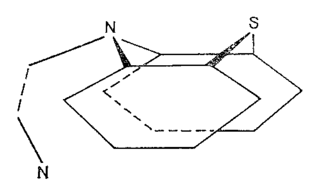
Les auteurs ont étudié les moments dipolaires et les spectres de résonance magnétique nucléaire à 250 MHz de trois antiparkinsoniens phénothiaziniques. Les résultats sont en accord avec l'existence d'une structure spatiale privilégiée qui serait du type H intra-replié. Ils proposent donc d'imputer au conformère-limite ainsi décrit l'affinité antiparkinsonienne.

The authors have studied the dipolar moments and the 250 MHz NMR *spectra of three* N-*substituted phenothiazines the main biological activity of which is antiparkinsonism. The results are in agreement with an* H *intra bended conformation, so they suggest that the antiparkinsonian affinity is carried by such a globular conformer which can be included in the general pattern of drug receptor interactions previously described.*

On sait que dans l'hypothèse d'une complémentarité stérique entre un médicament ou une drogue et un récepteur biologique, il convient d'interpréter l'affinité pour un récepteur donné par l'existence d'une structure spatiale particulière. C'est pourquoi on a, plus précisément décrit les conformations-limites qui, dans la série des substances phénothiaziniques, paraissent être responsables des affinités sédative, antihistaminique, spasmolytique ([1]), sympatholytique ([2]) ou encore antisérotonine ([3]). Si on peut, dans ces conditions, rationnellement expliquer le comportement biologique de la grande majorité des phénothiazines-N-substituées ([4]), il n'en est cependant pas ainsi pour certaines de ces molécules qui, en raison d'activités principales différant de celles précédemment étudiées, ne s'intégraient pas jusqu'ici d'une manière satisfaisante dans le modèle conformationnel proposé. C'est en particulier le cas des substances antiparkinsoniennes. Or, étant donné le rôle éminent joué par la dopamine dans cette affection conséquente à l'altération des noyaux gris centraux du système pallidal, il paraît logique de voir dans l'antiparkinsonisme une propriété stéréospécifique qui peut prétendre alors à l'insertion dans notre modèle.

C'est pour vérifier cette hypothèse que l'on a entrepris l'étude conformationnelle de trois phénothiazines-N-substituées ([5]) : la (diéthylamino-2′ éthyl)-10 phénothiazine ou diéthazine, la (diéthylamino-2′ méthyl-2′ éthyl)-10 phénothiazine ou isothiazine ou encore profénamine et enfin la (diméthylamino-2′ éthyl)-10 phénothiazine ou fénéthazine.

1. Moments dipolaires. — Les moments dipolaires mesurés dans le benzène anhydre à (25,00 ± 0,05°C) sont respectivement 2,35 ± 0,03 D pour la diéthazine-base, 2,26 ± 0,03 D pour l'isothiazine-base et 2,24 ± 0 04 D pour la fénéthazine-base. On a



calculé par addition vectorielle les moments dipolaires théoriques, μ_i, propres aux différentes conformations-limites antérieurement décrites [([1]), ([2]), ([3])]. On a, de plus, considéré une structure dérivée de la conformation dite H extra repliée par inversion de l'azote intracyclique. Ce nouveau conformère-limite, schématisé sur la figure, sera désormais

noté H intra replié. On doit préciser, à son propos, qu'il est superposable au conformère gauche de la dopamine c'est-à-dire à la conformation préférentielle de cette amine en solution [([6]), ([7])].

Les résultats des calculs sont présentés dans le tableau I.

TABLEAU I

	Conformères-limites			
	H extra		H intra	
Composés	Étalés (*), (**)	Replié (***)	Étalés (*), (**)	Replié (***)
Diéthazine	0,92	2,55	1,96	2,53
Fénéthazine	0,95	2,46	1,95	2,61
Isothiazine	0,84	2,56	1,98	2,51

(*) Les diverses structures-limites étalées ne sont pas ici, en raison de l'absence de substitution sur les cycles, différenciables par les moments électriques.

(**) On ne présente ici que les valeurs calculées pour un angle au toit de 140°.

(***) Par suite des contraintes stériques, on a retenu la valeur 120° pour l'angle au toit de cette conformation.

On a, par ailleurs, calculé le moment dipolaire théorique, $\mu_{\text{théor}}$, que devraient posséder les molécules étudiées si, dans le milieu considéré, elles existaient bien sous diverses conformations caractérisées chacune par un moment dipolaire μ_i et une fraction molaire x_i, ces dernières estimées à partir des données pharmacologiques [([8]) à ([16])]. Ces données, le code simple qui leur est associé et les valeurs numériques de x_i qui en découlent sont réunis dans le tableau II.

TABLEAU II

	Diéthazine		Fénéthazine		Isothiazine	
Activités biologiques	Code	x_i	Code	x_i	Code	x_i
Antihistaminique	+ (+)	0,21	+ + + +	0,39	(+)	0,07
Antiparkinsonienne	+ + + +	0,59	+ + +	0,29	+ + + +	0,59
Antisérotonine	((+))	0,03	((+))	0,02	((+))	0,03
Sédative	(+)	0,07	+ +	0,19	+	0,14
Spasmolytique	(+)	0,07	+	0,09	+	0,14
Sympatholytique	((+))	0,03	((+))	0,02	((+))	0,03

On a ainsi obtenu $\mu_{\text{théor}} = 2{,}37$ D pour la diéthazine, $\mu_{\text{théor}} = 2{,}23$ D pour la fénéthazine et $\mu_{\text{théor}} = 2{,}23$ D pour l'isothiazine.

2. RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — On a étudié les spectres de résonance magnétique nucléaire à 250 MHz des bases précédentes en solution à 20 p. cent dans $(CD_3)_2SO$ ou CS_2 additionné de $(CH_3)_4Si$ comme référence interne. On a en particulier mesuré les grandeurs rapportées dans les tableaux III et IV ([17]).

Le spectre le plus facile à interpréter est, sans conteste, celui de l'isothiazine car les systèmes AMX et ABX_3 correspondant respectivement aux groupements CH_2 (1′) – CH (2′) et CH_2 (1″) – CH_3 (2″) de la chaîne alkylamine numérotée

$$\text{N (10)} - \text{C (1')} - \text{C 2')} - \text{N [C (1'')} - \text{C (2'')]}_2$$

sous-entendent un minimum énergétique fortement prononcé pour une conformation privilégiée que l'on peut d'ailleurs préciser par comparaison avec les résultats antérieurs ([18]). Il apparaît ainsi que si δ H_2 (1′) ou J_{AX} gauche et J_{MX} *trans* n'autorisent à distinguer aucune orientation particulière, le déblindage de H (2′) s'oppose quant à lui aux structures H

TABLEAU III

Déplacements chimiques, δ, en parties par million, et multiplicité du signal (*) *pour les protons de la chaine alkylamine* (balayage 3 000 Hz)

Protons des groupements	Composés		
	Diéthazine	Fénéthazine	Isothiazine
CH_2 (1′)	3,94 t	3,96 t	3,94 dd 3,75 dd
CH (2′)	2,71 t	2,57 t	3,17 mc
CH_3 (2′)	—	—	0,90 d
CH_2 (1″)	2,51 q	—	2,52 mc 2,36 mc
CH_3 (1″)	—	2,20 s	—
CH_3 (2″)	0,93 t	—	0,92 t

(*) On a adopté la symbolique suivante : s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; dd, double doublet; mc, massif complexe.

extra aussi bien étalée que repliée. Cette dernière conformation est, de plus, incompatible avec le déblindage observé pour CH_3 (2′). Il n'y a par contre pas d'inconvénient à considérer un conformère de type H intra. On notera que seul alors le conformère-limite replié s'accorde tant avec le déblindage important, et à tout le moins supérieur au seul effet anisotropique de l'azote vicinal, de H (2′) qu'avec celui, non moins remarquable, de CH_2 (1″).

TABLEAU IV

Constantes de couplage, J_{ij}, *en hertz* (balayage 300 Hz)

Systèmes	^2J	^3J
AMX (*)	J_{AM} = 13,8	J_{AX} = 5,1 J_{MX} = 7,5
ABX_3	J_{AB} = 13,5	J_{AX_3} = 6,8
−C (2′)−H (avec CH_3 sur C)	J_{H-CH_3} = 6,8	

(*) Les valeurs mesurées sur les spectres des solutions dans le CS_2 (J_{AM} = 13,8; J_{MX} = 9,3 et J_{AX} = 4,4) impliquent un certain degré de liberté pour la structure figée réelle de la molécule (déplacement d'environ 10°).

L'examen du tableau III montre de plus que si la conformation décrite pour l'isothiazine reste préférentielle pour la diéthazine, il n'en est pas de même pour la fénéthazine qui présente un blindage net des H (2′). En fait cela n'est guère surprenant car il ressort du

comportement diélectrique de cette molécule que sa conformation prédominante est du type H extra replié, position qui soumet les protons concernés à l'effet diamagnétique du cycle aromatique [18].

En conclusion, on propose d'enrichir le modèle conformationnel déjà décrit d'une structure-limite dopaminoactive nouvelle qui éclaire d'un jour neuf les relations structure-activité des substances antiparkinsoniennes [19].

(*) Séance du 15 novembre 1976.

(1) J. Barbe, A. Blanc et J. Hurwic, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1071.
(2) J. Barbe et A. Blanc, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 117.
(3) J. Barbe et A. Blanc, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 299.
(4) J. Barbe et A. Blanc, *Vth Intern. Symp. med. Chem.*, Paris, 1976.
(5) Les Laboratoires Specia et Rhône-Poulenc nous ont fourni les échantillons.
(6) L. B. Kier et E. B. Truitt, *J. Pharmacol. exptl. Therap.*, 174, 1970, p. 94.
(7) T. F. Page, *in* (6).
(8) J. Sigwald, P. Durel et G. Dumont, *Thérapie*, 2, 1947, p. 108.
(9) D. Bovet, J. Fournel et P. Charpentier, *Ibid.*, 2, 1947, p. 115.
(10) R. Ducrot et P. Decourt, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 356.
(11) D. E. Hutcheon, *J. Pharmacol. exptl. Therap.*, 108, 1953, p. 340.
(12) M. Brunaud, J. Schmitt, M. Aurousseau et J. Navarro, *J. Physiol.*, 49, 1957, p. 67.
(13) S. S. Liberman, *Farmakol. i Toksikol.*, 20, 1957, p. 23.
(14) W. Doepfner et A. Cerletti, *Intern. Arch. Allergy app. Immunol.*, 12, 1958, p. 89.
(15) B. Gözsy et L. Kato, *Arch. intern. Pharmacodyn.*, 128, 1960, p. 75.
(16) M. C. De Jonge, H. M. Teerstege, A. F. Harms, A. B. H. Funcke et W. T. Nauta, *J. Med. pharm. Chem.*, 2, 1960, p. 147.
(17) Mlle M. Noailly a effectué l'enregistrement des spectres.
(18) J. Barbe et A.-M. Chauvet-Monges, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 935.
(19) A. Balestrieri, *Arch. intern. Pharmacodyn.*, 100, 1954, p. 361.

J. B. et A. B. :
Laboratoire de Chimie minérale,
U.E.R. de Pharmacie,
27, *boulevard Jean-Moulin,*
13385 *Marseille Cedex* 04;

A.-M. C.-M. :
Laboratoire de Physique,
U.E.R. de Pharmacie,
27, *boulevard Jean-Moulin,*
13385 *Marseille Cedex* 04.

STÉRÉOCHIMIE. – *Le cours stérique des réactions de type* SN'_2 *en série cyclohexénique.* Note (*) de M. **Edmond Toromanoff**, présentée par M. Léon Velluz.

Dans les réactions de type SN'_2, la relation entre le groupe partant et le groupe entrant est *syn* si le groupe partant a une orientation axiale sur une forme demi-chaise, elle est *anti* si le groupe partant a une orientation axiale sur une forme bateau ou 1.3-diplanaire.

To take place stereoselectively SN'_2 *reactions require an axial leaving group either on a half-chair (suprafacial reaction) or on a* 1,3-*diplanar form or a boat (antarafacial reaction).*

Les réactions de type SN'_2 ont fait l'objet de nombreux travaux tant théoriques [(1), (6)] qu'expérimentaux [(7), (9)] et l'existence même de ce type de réaction, considérée comme appartenant au type SNi', a été contestée (7).

En ce qui concerne la stéréochimie de telles réactions, en série cyclohexénique une relation *syn* entre le groupe partant X et le groupe entrant Y a été généralement admise, à la suite des résultats expérimentaux de Stork et White (9), ce qui correspond à une réaction suprafaciale. Cependant on connait un certain nombre de résultats irréfutables où il existe une relation *anti* entre les deux groupes partant et entrant, X et Y, ce qui correspond à une réaction antarafaciale [(10), (11)].

Pour préciser les règles qui déterminent la stéréospécificité *syn* ou *anti* de ce type de réaction nous avons entrepris une analyse conformationnelle de la réaction à l'aide de la notation des angles de torsion [(12), (13)].

En utilisant comme seule hypothèse le maintien du recouvrement des orbitales au cours de la réaction, ce qui implique que le groupe partant X et le groupe entrant Y doivent avoir une orientation axiale sur la conformation réactive, on arrive aux deux conclusions suivantes :

– lorsque le groupe partant est axial sur une conformation demi-chaise, la relation entre le groupe entrant et le groupe partant est préférentiellement *syn* : la réaction est suprafaciale (tableau I, cas *a*);

TABLEAU I

TABLEAU II

HCO3Na
X = Cl, Br
(14)
> 90 %

LAH 73 %
Bu3SnH 56 %
4 : 1
1 : 4
(15)

TABLEAU III

(e) (e) (a) (10)

X = Cl, Br
HX
0-5°
12 h
(11,16)

— lorsque le groupe partant est axial sur une conformation 1.3-diplanaire ([13]) ou bateau, la relation entre le groupe entrant et le groupe partant est préférentiellement *anti* : la réaction est antarafaciale (tableau I, cas *b*).

Si le groupe partant X a une orientation équatoriale sur un conformère demi-chaise deux cas peuvent se présenter. Ou bien X peut prendre l'orientation axiale sur la demi-chaise inverse et dans ce cas la réaction SN_2' est suprafaciale sur ce conformère. Ou bien il n'y a pas de version conformationnelle possible de la demi-chaise et dans ce cas, pour que la réaction SN_2' ait lieu, le groupe partant X doit prendre l'orientation axiale sur une forme 1.3-diplanaire ou bateau; dans ce dernier cas la réaction sera antarafaciale (*voir* l'exemple du tableau III).

Cette analyse conformationnelle qui confirme la réalité des réactions de type SN_2' permet, en outre, de rendre compte de manière satisfaisante de la majeure partie des résultats de la littérature concernant les réactions SN_2' suprafaciales (exemples, tableau II) ou antarafaciales (exemples, tableau III).

La connaissance du cours stérique des réactions de type SN_2' doit permettre de tirer un meilleur parti de la stéréospécificité remarquable de ces réactions et de rectifier des configurations inexactes, attribuées abusivement à des produits de réarrangement allyliques, faisant intervenir des formes bateau ou 1.3-diplanaire, sur la base d'une relation *syn* (erronée dans ce cas) entre le groupe partant et le groupe entrant.

(*) Séance du 8 novembre 1976.

(1) K. Fukui et H. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc.* Japan, 40, 1957, p. 2018.
(2) W. Drenth, *Rec. Trav. Chim.*, 86, 1967, p. 318.
(3) N. T. Anh, *Chem. Comm.* 1968, p. 1089.
(4) C. L. Liotta, *Tetrahedon Letters*, 1975, p. 523.
(5) R. L. Yates, N. D. Epiotis et F. Bernardi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 6615.
(6) Revue critique sur les réactions de type SN_2'-Sni', *voir* R. H. de Wolfe et W. G. Young in *The Chemistry of Alkenes*, S. Patai (ed.), *Inter-science*, 1964, p. 688 et sq.
(7) F. G. Bordwell, *Accounts, Chem. Res.*, 3, 1970, p. 281.
(8) R. A. Sneen, *Accounts, Chem. Res.*, 6, 1973 p. 46.
(9) G. Stork et G. N. White, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4609.
(10) J. Y. Satoh et T. T. Takahashi, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1714.
(11) K. Abe, Y. Nakamura, M. Onda et S. Okuda, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 4495.
(12) E. Toromanoff et R. Bucourt, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 3523.
(13) R. Bucourt, *Topics in Stereochemistry*, 8, 1974 p. 159.
(14) E. C. Kendall et coll. d'après L. F. Fieser et M. Fieser in *Steroïds*, *Reinhold*, 1959 p. 642, 643. Autres exemples p. 295 et sq.
(15) C. W. Jefford, A. Sweeney et F. Delay, *Helv. Chim. Acta*, 55, 1972, p. 2214.
(16) D'après le spectre de rayons X de la morphine (M. Mackay et D. C. Hodgkin, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 3261) le cycle III de la morphine serait intermédiaire entre un bateau et une forme 1.3-diplanaire, ce qui est en accord avec la représentation donnée par les modèles moléculaires.

Centre de Recherches Roussel-Uclaf,
102, *route de Noisy,*
93230 *Romainville.*

CRISTALLOGRAPHIE. — *Étude cristallographique des chlorures de rhodium* (III) *triéthylènediamine, hydratés, sous formes active, racémique et racémique active.* Note (*)

de M[lles] **Annick Whuler, Catherine Brouty,** M. **Pierre Spinat** et M[me] **Paulette Herpin,** présentée par M. Jean Wyart.

Les complexes racémique (±) Rh (en)$_3$Cl$_3$, 3 H_2O et racémique actif [(+) Rh (en)$_3$ (+) Cr (en)$_3$] Cl$_6$, 6 H_2O possèdent des mailles trigonales très voisines. Leurs paramètres cristallins sont respectivement : a = 11,614 (2) Å, c = 15,492 (4) Å, γ = 120° et a = 11,587 (3) Å, c = 15,522 (6) Å, γ = 120°. Le complexe actif (—) Rh (en)$_3$ Cl$_3$, 2 H_2O cristallise dans le groupe cubique F 4$_1$ 3 2 de paramètre a = 21,675 (1) Å.

The racemate (±) Rh (*en*)$_3$ Cl$_3$, 3 H_2O *and the active racemate* [(+) Rh (*en*)$_3$ (+) Cr (*en*)$_3$] Cl$_6$, 6 H_2O *have trigonal symmetry; their lattice constants are respectively* a = 11.614 (2) Å, c = 15.492 (4) Å, γ = 120° *and* a = 11.587 (3) Å, c = 15.522 (6) Å, γ = 120°. *The active complex* (—) Rh (*en*)$_3$ Cl$_3$, 2 H_2O *is cubic with space group* F4$_1$ 3 2; *the lattice constant is* a = 21.675 (1) Å.

Les complexes racémiques (±) M (en)$_3$ Cl$_3$, n H_2O [M = Co (III), Cr (III), Rh (III)] sont isotypes, ainsi que les racémiques actifs [M (en)$_3$ M′ (en)$_3$] Cl$_6$, n H_2O [(1), (2)]; par contre les composés actifs du Co (III) et du Cr (III) possèdent des mailles cristallines

TABLEAU I

Distances interréticulaires de (±) Rh (en)$_3$ Cl$_3$, 3 H_2O

h k 1	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}	h k 1	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}
1 0 0	10,058	10,048	TTF	3 1 3 1 3 3	2,454	2,454	ttf
1 0 2	6,137	6,128	TTF	2 2 4	2,323	2,323	tf
1 1 0	5,807	5,804	F	2 0 6	2,297	2,297	f
2 0 0	5,029	5,028	ttf	3 2 2 2 3 2	2,211	2,212	tf
2 0 2	4,218	4,216	f	4 1 0	2,195	2,195	tf
0 0 4	3,873	3,873	M	2 1 6 1 2 6	2,136	2,137	M
2 1 1 1 2 1	3,692	3,690	ttf	4 0 4	2,109	2,109	tf
1 0 4	3,614	3,614	tf	3 0 6	2,046	2,047	ttf
2 1 2 1 2 2	3,413	3,412	TF	3 2 4 2 3 4	1,982	1,982	ttf
1 1 4	3,222	3,222	ttf	0 0 8 3 3 0	1,937 1,936	1,936	ttf
3 0 2	3,077	3,078	M	4 1 4 1 4 4	1,909	1,909	tf
2 1 3 1 2 3	3,061	3,061	f	3 1 6 1 3 6	1,895	1,895	tf
2 2 0	2,903	2,902	tf	4 2 2 2 4 2	1,846	1,847	ttf
2 1 4 1 2 4	2,713	2,713	f	1 1 8	1,837	1,838	ttf
3 1 2 1 3 2	2,625	2,625	f	3 3 4	1,732	1,733	ttf
3 0 4 2 2 3	2,535 2,531	2,534	tf				

de symétries différentes (3) : il a donc paru intéressant d'étudier le complexe (—) Rh (en)$_3$Cl$_3$ signalé par Galsbøl (4) comme ayant un cliché de poudre différent de ceux des actifs précédents. Afin de disposer de données cristallographiques complètes sur cette série de composés

du rhodium, nous avons également affiné les paramètres cristallins des racémique et racémique actif.

Les trois composés ont été préparés selon les méthodes de Galsbøl ([4]); leur taux d'hydratation a été déterminé par analyse thermogravimétrique.

Des clichés de Seemann-Bohlin ont été effectués avec la radiation FeK_α, en utilisant le silicium comme étalon interne. Les paramètres cristallins ont été affinés à l'aide d'un programme de moindres carrés à partir de la mesure des positions des raies de diffraction.

TABLEAU II

Distances interréticulaires de [(+) Rh $(en)_3$ (+) Cr $(en)_3$] Cl_6, 6 H_2O

h k l	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}
0 0 1	15,52	15,53	ttf
1 0 0	10,03	10,03	TF
1 0 1	8,43	8,43	tf
1 0 2	6,139	6,142	TTF
1 1 0	5,793	5,794	F
1 1 1	5,428	5,430	ttf
2 0 2	4,213	4,211	f
0 0 4	3,881	3,881	M
1 1 3	3,859	3,861	tf
2 1 1, 1 2 1	3,684	3,684	f
1 0 4	3,619	3,620	f
2 1 2, 1 2 2	3,408	3,409	F
1 1 4	3,224	3,224	ttf
3 0 2	3,072	3,072	M
2 1 3, 1 2 3	3,059	3,059	M
2 2 0	2,897	2,897	ttf
3 1 1, 1 3 1	2,739	2,738	tf
1 1 5	2,736		
2 1 4, 1 2 4	2,712	2,712	f
3 1 2, 1 3 2	2,620	2,620	f
2 2 3	2,527	2,527	tf
4 0 0	2,509	2,507	ttf
1 0 6	2,505		
3 1 3, 1 3 3	2,451	2,451	tf
2 2 4	2,321	2,321	tf
2 0 6	2,299	2,298	f
3 2 2, 2 3 2	2,207	2,207	ttf
4 1 0	2,190	2,189	tf
2 1 6, 1 2 6	2,137	2,137	f
4 1 2, 1 4 2	2,107	2,107	tf
4 0 4	2,107		
1 1 7	2,071	2,071	ttf
3 2 4, 2 3 4	1,980	1,980	ttf
4 1 4, 1 4 4	1,907	1,907	tf
2 4 0	1,896	1,895	ttf
3 1 6, 1 3 6	1,895		

(±) Rh $(en)_3$ Cl_3, 3 H_2O et [(+) Rh $(en)_3$ (+) Cr $(en)_3$] Cl_6, 6 H_2O. — Leurs clichés de poudre sont similaires à ceux observés pour les composés du chrome et du cobalt (3). Les paramètres affinés sont les suivants :

	a (Å)	*c* (Å)	γ (°)	V (Å³)	Groupe
(±) Rh $(en)_3$ Cl_3, 3 H_2O	11,614 (2)	15,492 (4)	120	1 810 (1)	P $\bar{3}$ *c* 1
[(+) Rh $(en)_3$ (+) Cr $(en)_3$] Cl_6, 6 H_2O	11,587 (3)	15,522 (6)	120	1 805 (1)	P 3 2 1

Les tableaux I et II donnent l'indexation des clichés de Seemann-Bohlin.

TABLEAU III

Distances interréticulaires de (−) Rh (en)$_3$ Cl$_3$, 2 H_2O

h k l	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}	*h k* l	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}
1 1 1.......	12,51	12,50	f	5 5 5 } 7 5 1 }	2,502 9	2,502 7	M
2 2 0.......	7,663	7,668	F	6 6 2......	2,486 3	2,485 9	tf
3 1 1.......	6,536	6,538	TTF	9 1 1......	2,379 2	2,379 6	ttf
2 2 2.......	6,257	6,256	TF	8 4 2......	2,365 0	2,365 4	ttf
4 0 0.......	5,419	5,420	ttf	9 3 1......	2,272 2	2,272 2	f
4 2 0.......	4,847	4,845	ttf	8 4 4......	2,212 2	2,211 9	f
4 2 2.......	4,424 5	4,424 9	F	7 5 5 } 9 3 3 }	2,178 5	2,178 8	tf
3 3 3 } 5 1 1 }	4,171 4	4,169 8	F	8 6 2	2,125 5	2,125 7	ttf
4 4 0.......	3,831 7	3,831 3	M	7 7 3 } 9 5 1 }	2,095 4	2,095 4	f
5 3 1.......	3,663 8	3,663 3	M	6 6 6 } 10 2 2 }	2,085 7	2,085 8	f
4 4 2.......	3,612 5	3,611 6	M	10 4 2......	1,978 7	1,978 7	ttf
5 3 3.......	3,305 5	3,304 6	M	7 7 5 } 11 1 1 } ...	1,954 4	1,954 5	tf
6 2 2.......	3,267 7	3,267 4	f	8 8 0......	1,915 9	1,915 8	ttf
6 4 0.......	3,005 9	3,006 5	tf				
6 4 2.......	2,896 5	2,897 2	M				
7 3 1.......	2,821 9	2,822 6	M				
8 0 0.......	2,709 4	2,709 6	ttf				
6 4 4.......	2,628 5	2,628 9	tf				

(−) Rh (en)$_3$ Cl$_3$, 2 H_2O. – La maille cristalline, étudiée à l'aide des méthodes de cristal tournant, Weissenberg et Lauë, présente une symétrie cubique. Son réseau est faces centrées (F). Le composé étant actif, le groupe de symétrie ne peut être que F 4 3 2 ou F 4_1 3 2. Les réflexions *h* 0 0 n'existent que pour $h = 4n$, le groupe spatial est donc F 4_1 3 2.

L'indexation du cliché de poudre (tableau III) permet l'affinement du paramètre cristallin :

$$a = 21{,}675\ (1)\ \text{Å}, \qquad \alpha = \beta = \gamma = 90°, \qquad V = 10\,184\ (1)\ \text{Å}^3.$$

(*) Séance du 15 novembre 1976.

(1) P. Andersen, F. Galsbøl, S. E. Harnung, *Acta Chem. Scand,.* 23, 1969, p. 3027-3037.
(2) A. Whuler, C. Brouty, P. Spinat et P. Herpin, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1907.
(3) A. Whuler, C. Brouty, P. Spinat et P. Herpin, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 649.
(4) F. Galsbøl, *Inorg. Synth.*, XII, 1970, p. 269-280.

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie associé au C.N.R.S.,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
Tour 16,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Évaluation des niveaux d'acidité dans le carbonate de propylène à l'aide des indicateurs de Hammett.* Note (*) de **Jean Talarmin, Maurice L'Her** et **Jacqueline Courtot-Coupez**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'étude spectrophotométrique au moyen d'indicateurs de Hammett de solutions d'acides disulfurique, trifluorométhanesulfonique, sulfurique et chlorhydrique fait apparaître le caractère faiblement basique du carbonate de propylène. Si la méthode de Hammett fournit le classement de ces acides, elle ne permet pas ici l'évaluation rigoureuse des constantes d'acidité. Il existe en effet au sein du carbonate de propylène de fortes associations entre molécules d'acide et anions conjugués ainsi qu'entre les diverses formes des indicateurs, associations dont l'influence sur l'acidité ne peut être négligée.

The spectrophotometric study with Hammett indicators of the solutions of disulphuric, trifluoromethanesulphonic and sulphuric acids and hydrogen chloride shows that propylene carbonate is a weakly basic solvent. Hammett's method allows one to classify the acids but does not permit a precise evaluation of the acidity constants. Indeed strong associations exist in propylene carbonate between the molecular acids and their conjugated anions as well as between the different species of the indicators; the influence of these associations cannot be neglected.

Au cours d'un précédent travail [(1), (2)] nous avons montré que le carbonate de propylène anhydre n'est pas nivelant à l'égard d'acides forts. L'électrode à hydrogène n'étant pas indicatrice de l'activité du proton dans ce solvant, nous avons eu recours à la méthode spectrophotométrique de Hammett [(3), (4)] pour y établir une échelle d'acidité.

COMPORTEMENT DES INDICATEURS DANS LES SOLUTIONS D'ACIDES. — Étant donné le caractère fortement basique de l'eau au sein du carbonate de propylène, toutes les opérations précédant les mesures d'absorbance ont été effectuées en atmosphère sèche, dans une boîte à gants (5). Les variations du logarithme du rapport des concentrations des formes protonée et basique de chaque indicateur en fonction du logarithme de la concentration des acides disulfurique, trifluorométhane sulfonique, sulfurique et chlorhydrique sont linéaires; les pentes de ces droites sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I

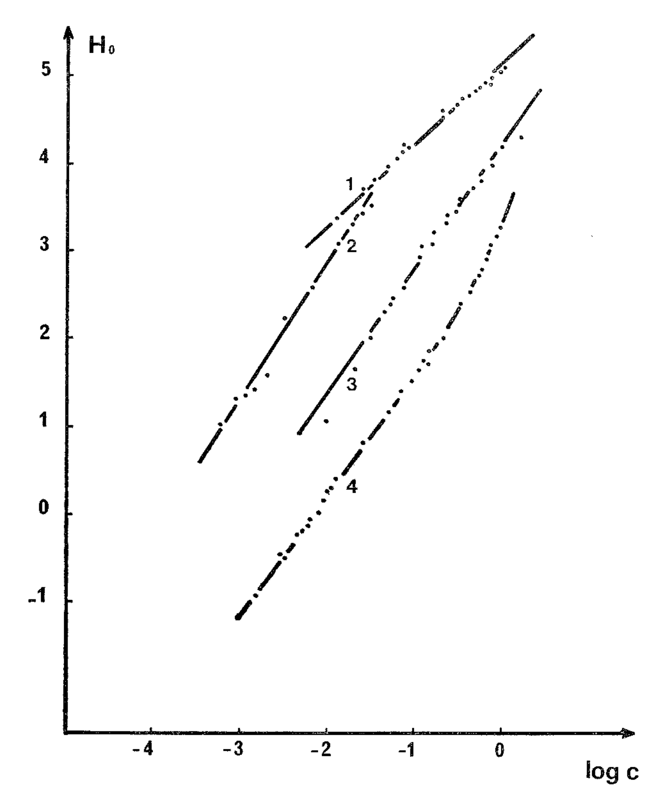
Pentes des droites $\log |HI^+|/|I| = f(\log C)$

Indicateurs	HCl	H_2SO_4	HSO_3CF_3	$H_2S_2O_7$
Nitro-2 aniline	1,4	–	–	–
Chloro-4 nitro-2 aniline	1,3	1,5	–	–
Dichloro-2.5 nitro-4 aniline	1,1	–	1,0	–
Dichloro-2.4 nitro-6 aniline	1,9	1,4	1,6	–
Dinitro-2.4 aniline	2,2	1,4	1,3	1,2
Chloro-4 dinitro-2.6 aniline	–	1,0	0,7	0,9
Bromo-2 dinitro-4.6 aniline	–	–	–	0,7

Les zones de protonation des indicateurs se recouvrent dans le cas des acides chlorhydrique et sulfurique, ce qui permet de calculer les constantes d'acidité de tous les indicateurs, de proche en proche, à partir du pK^E de la chloro-4 nitro-2 aniline ($pK^E = -1,03$), l'état

de référence étant la dilution infinie dans l'eau. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau II ainsi que les résultats concernant d'autres solvants.

La validité de l'hypothèse de Hammett implique que les droites représentant $\log |HI^+|/|I| = f(\log C)$ sont parallèles, ce qui n'est pas le cas dans le carbonate de propylène (tableau I). Ainsi, les quatre indicateurs utilisés dans le cas de l'acide



Variations de H_0 en fonction de log C.
Courbe 1, $H_2S_2O_7$; courbe 2, HSO_3CF_3; courbe 3, H_2SO_4; courbe 4, HCl.

trifluorométhanesulfonique se comportent très différemment (tableau I) alors que cet acide se dissocie pourtant selon une réaction simple ([11]). Ce résultat suggère que la protonation des indicateurs est un phénomène complexe dans le carbonate de propylène. On constate un doublement de la pente attendue pour des solutions concentrées en acide chlorhydrique (avec les dichloro-2.4 nitro-6 et dinitro-2.4 aniline); cette importante modification du comportement des indicateurs lorsque la concentration de l'acide augmente, résulte à notre avis de la présence dans le milieu d'espèces complexes telles que $Cl\,(HCl)_n^-$.

Par ailleurs, la différence des pK^E de deux indicateurs devrait être constante, indépendante du solvant, si le postulat de Hammett était vérifié. Cette condition est inégalement satisfaite dans les travaux que nous citons (tableau II), mais dans le cas du carbonate de propylène, on constate un écart particulièrement important.

TABLEAU II

Valeurs de $pK^{E}_{HI^+}$ *dans différents solvants*

Indicateurs	Mélanges eau-acides forts [4], [6]	Sulfolanne [7]	Sulfolanne H_2SO_4 [8]	Nitrométhane (NM) [9]	Nitrométhane (NM) [10]	Carbonate de propylène (CP)
Nitro-2 aniline	− 0,29	–	–	–	–	0,3
Chloro-4 nitro-2 aniline	− 1,03	− 1,03	− 1,03	− 1,03	− 1,03	− 1,03
Dichloro-2.5 nitro-4 aniline	− 1,78	–	− 2,12	–	–	− 1,4
Dichloro-2.4 nitro-6 aniline	− 3,32	− 3,14	− 3,37	− 3,34	− 3,24	− 2,3
Dinitro-2.4 aniline	− 4,53	− 3,74	− 4,36	− 4,17	− 4,0	− 3,0
Chloro-4 dinitro-2.6 aniline	− 6,14	–	–	–	− 5,6	− 4,4 ± 0,5
Bromo-2 dinitro-4.6 aniline	− 6,71	− 6,06	− 6,55	− 6,46	–	− 5,1 ± 0,5

CALCUL DE H_0, FONCTION DE HAMMETT. — Les mesures précédentes permettent le calcul de la valeur de la fonction H_0 de Hammett pour les solutions étudiées. Les variations de H_0 en fonction de $\log |C_{acide}|$ sont représentées sur la figure. Les acides se classent par ordre de force croissante selon

$$HCl < H_2SO_4 < HSO_3CF_3 < H_2S_2O_7.$$

On note un accroissement important de l'acidité en milieu chlorhydrique pour des concentrations supérieures à 0,1 M; ce résultat est également une manifestation de l'existence de fortes associations entre l'anion chlorure et les molécules d'acide. Les niveaux d'acidité atteints sont moins élevés dans le carbonate de propylène que dans le nitrométhane [(9), (10)]. Ces différents résultats montrent que la méthode ne permet pas une évaluation rigoureuse de l'activité du proton, non plus que celle des pK^E des indicateurs.

CALCUL DES pK^S_A DES INDICATEURS. — Le calcul des constantes d'acidité des indicateurs exprimées par rapport à l'état infiniment dilué dans le solvant (K^S_A) a été entrepris en utilisant les pK^S_A des acides disulfurique $\{ pK^S_A = 1,8 \}$ (2) et trifluorométhanesulfonique $\{ pK^S_A = 2,2 \}$ [(5), (11)]. Les valeurs obtenues figurent dans le tableau III.

TABLEAU III

pK^S_A *de dissociation d'acides* HI^+ *dans les solutions de* $H_2S_2O_7$ *et* HSO_3CF_3

Indicateurs	$H_2S_2O_7$	HSO_3CF_3
Dichloro-2.5 nitro-4 aniline	–	3,0 ± 0,1
Dichloro-2.6 nitro-4 aniline	–	–
Dinitro-2.4 aniline	3,3 ± 0,2	2,3 ± 0,3
Chloro-4 dinitro-2.6 aniline	1,8 ± 0,2	1,2 ± 0,1
Bromo-2 dinitro-4.6 aniline	1,2 ± 0,2	–

Il y a des divergences importantes entre les valeurs des pK^S_A des indicateurs selon qu'ils sont calculés à partir des constantes de dissociation de l'un ou l'autre acide. Ceci confirme que les constantes mesurées sont des constantes apparentes

$$K_{app} = |H^+|.|I|/\sum|HI^+|$$

$\sum | HI^+ |$ représente la somme des concentrations de toutes les espèces protonées de l'indicateur résultant soit de formation de paires d'ions, soit de l'existence d'associations entre formes basique et protonée de la base I.

CONCLUSION. – Les limitations de la méthode d'évaluation de l'acidité proposée par Hammett apparaissent très nettement dans le cas du carbonate de propylène. Il semble en effet que dans ce milieu pourtant dissociant ($\varepsilon = 64,7$) [1], il existe de fortes associations tant entre les molécules d'acide et les ions provenant de leur dissociation qu'entre les diverses formes des indicateurs. Ces phénomènes résultent du faible pouvoir solvatant du carbonate de propylène à l'égard du proton et surtout des anions. Afin d'élucider les équilibres d'association mis en évidence par ces résultats et de déterminer les pK des différents acides utilisés, nous avons poursuivi ce travail en effectuant des mesures de conductivité [(5), (11)].

(*) Séance du 29 novembre 1976.

(1) M. L'HER, *Thèse*, n° d'enregistrement au C.N.R.S. : A.O. 7888, Brest, 1973.
(2) M. L'HER et J. COURTOT-COUPEZ, *J. Electroanal. Chem.*, 48, 1973, p. 265.
(3) L. P. HAMMETT et A. J. DEYRUP, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 2127.
(4) M. A. PAUL et F. A. LONG, *Chem. Rev.*, 57, 1957, p. 1.
(5) J. TALARMIN, *Thèse 3e cycle*, Brest, 1976.
(6) M. J. JORGENSON et D. R. HARTTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 878.
(7) R. W. ALDER, G. R. CHALKEY et M. C. WHITTING, *Chem. Comm.*, 13, 1966, p. 405.
(8) E. M. ARNETT et C. F. DOUTY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 409.
(9) H. VAN LOOY et L. P. HAMMETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3872.
(10) J. C. FISCHER, *Thèse 3e cycle*, Lille, 1972.
(11) J. TALARMIN, M. L'HER et J. COURTOT-COUPEZ, *J. Chem. Res.*, 1977, (M) 0327-0372.

Laboratoire de Chimie analytique,
Université de Bretagne occidentale,
6, avenue Le Gorgeu,
29283 Brest Cedex.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Influence du* pH *et des ions chlorure sur la répartition d'un sel d'amine entre phases aqueuse et organique.* Note (*) de MM. **Philippe Dallet, Jean-Claude Colleter, Jean-Jacques Giraud** et **Bernard Penicaut,** présentée par M. René Truhaut.

L'étude théorique montre que, selon les valeurs du pH et de pCl $^-$, il y a extraction soit de la base ou du sel d'amine, soit simultanément de la base et du sel.

Une méthode simple permet de calculer le coefficient de partage réel de la base ou la constante d'extraction de la paire d'ions.

La partie expérimentale porte sur trois composés utilisés en thérapeutique comme β-bloquants.

The theoretical study of influence of pH *and ions* Cl $^-$ *among repartition of an amine salt, between aqueous and organic phases, shows, according to the values of* pH *and* pCl $^-$, *an extraction either of base (or amine salt) or base and salt simultaneously.*

A simple method allows to calculate real partition coefficient of the base, or extraction constant of ion pairs.

The experimental part deals with three compounds used in therapy as β *adrenergic blocking agents.*

Les équilibres de partage entre l'eau (ou un solvant polaire) et un solvant organique non miscible sont d'une grande importance en analyse chimique et aussi en pharmacodynamie [([1]) à ([4])]. L'influence du pH et aussi celle de la concentration en anion chlorure sur le phénomène d'extraction peuvent être étudiées séparément ou simultanément [([5]), ([6])]. Comme exemple, nous avons choisi le partage, dans le système eau-octanol, de dérivés utilisés en thérapeutique comme β-adrénolytiques, il s'agit du bupranolol [chlorhydrate de *d-l t*-butylamino-1 (chloro-2′ phénoxy)-3 propranol-2], du propranolol [chlorhydrate de *d*-isopropylamino-1 (α naphtyloxy)-3 propranol-2] et de l'alprénolol [chlorhydrate de *d*-isopropylamino-1 (allyl-2′ phenoxy)-3 propranol-2].

En solution dans l'eau (et dans les solvants polaires) un sel d'amine BH^+A^- s'ionise de façon importante. Le cation BH^+ ayant un caractère acide est en équilibre avec la base B^o. Après mise en contact avec un solvant organique apolaire la répartition de la substance entre les deux phases dépend des conditions expérimentales et de la valeur des constantes d'équilibre K ou des coefficients de partage D (définis pour une température et une force ionique données) :

$$K_a = \frac{(B^0)(H^+)}{(BH^+)}, \qquad K_c = \frac{(BH^+)(A^-)}{(BHA)_{eau}},$$

$$D_B = \frac{(B^0)_{org}}{(B^0)_{eau}}, \qquad D_{BHA} = \frac{(BHA)_{org}}{(BHA)_{eau}}.$$

Parfois, on constate essentiellement le passage en phase organique soit de la base, soit de la paire d'ions; en revanche dans d'autres cas les deux phénomènes coexistent, le coefficient de partage apparent, rapport des concentrations totales de la substance dans les deux phases, doit s'écrire de la façon suivante :

$$(1) \qquad D'_s = \frac{(B^0)_{org} + (BHA)_{org}}{(B^0)_{H_2O} + (BH^+)_{H_2O} + (BHA)_{H_2O}};$$

D'_s peut s'exprimer en fonction de (H^+) et de (A^-) en introduisant les constantes K_a, K_c, D_B et D_{BHA} :

(2) $$D'_s = \frac{D_B K_a (H^+)^{-1} + D_{BHA} K_c^{-1} (A^-)}{1 + K_a (H^+)^{-1} + K_c^{-1} (A^-)}.$$

Les coefficients de partage apparents sont aisés à déterminer expérimentalement. On peut par exemple les obtenir par spectrophotométrie lorsque le produit étudié absorbe dans l'ultraviolet.

(*a*) *Extraction de la base seule.* — La formule (1) se simplifie :

(3) $$D'_B = \frac{(B^0)_{org}}{(B^0)_{eau} + (BH^+)_{eau}} = \frac{D_B}{1 + (H^+) K_a^{-1}}.$$

Si la phase aqueuse est nettement acide, 1 est négligeable devant $(H^+) K_a^{-1}$: la relation (3) conduit à l'expression

$$\log D'_B = \log D_B - pK_a + pH \quad (\text{droite } \Delta_1)$$

en portant $\log D'_B$ en fonction du pH on doit obtenir une droite Δ_1 de pente +1 et d'ordonnée à l'origine $\log D_B - pK_a$ (d'où la valeur du produit $D_B K_a$).

Si la phase aqueuse est nettement alcaline, $(H^+) K_a^{-1}$ est négligeable devant 1, la relation (3) se simplifie :

$$\log D'_B = \log D_B \quad (\text{droite } \Delta'_1);$$

D'_B indépendant du pH, se confond avec D_B. L'intersection des deux droites Δ_1 et Δ'_1 correspond à $pH = pK_a$. Cette valeur étant déterminée par ailleurs, cela fournit une vérification des résultats.

(*b*) *Extraction de la paire d'ions.* — La formule (1) s'écrit alors :

(4) $$D'_{BHA} = \frac{(BHA)_{org}}{(BHA)_{eau} + (BH^+)_{eau}} = \frac{D_{BHA}}{1 + (A)^{-1} K_c}.$$

Lorsque $K_c (A^-)^{-1}$ est suffisamment grand devant 1 la relation (4) conduit à

$$\log D'_{BHA} = \log D_{BHA} + pK_c - pA^- \quad (\text{droite } \Delta_2).$$

En portant $\log D'$ en fonction de pA^- on obtient une droite Δ_2 de pente −1 et d'ordonnée à l'origine $\log D_{BHA} + pK_c$ (d'où le produit $D_{BHA} K_c^{-1}$). Si $K_c (A^-)^{-1}$ est suffisamment petit devant 1 la relation (4) donne

$$\log D' = \log D_{BHA} \quad (\text{droite } \Delta'_2).$$

D'_{BHA} se confond donc alors avec D_{BHA}, les droites Δ_2 et Δ'_2 se coupent pour $pA^- = pK_c$. Précisons que cette dernière éventualité est assez improbable du fait de la très forte dissociation de la paire d'ions dans l'eau (K_c ayant donc une valeur très élevée). On calculera

alors uniquement le produit $D_{BHA} K_c^{-1}$, qui correspond à la constante de l'équilibre d'extraction

(5) $$K_{ex} = \frac{(BAH)_{org}}{(BH^+)_{eau}(A^-)_{eau}} = D_{BHA} K_c^{-1}.$$

(*c*) *Extraction simultanée de la base* B^0 *et de la paire d'ions BHA.* — Pour certaines conditions expérimentales, comme nous l'avons dit, c'est la formule (2) qui s'applique. Deux cas simples peuvent être dégagés.

(α) Par hypothèse, admettons que la valeur numérique de $(A^-)K_c^{-1} = (BHA)(BH^+)^{-1}$ soit très petite, négligeable devant 1, car la paire d'ions est très dissociée en phase aqueuse. La formule (2) s'écrit alors sous la forme d'une somme de deux termes :

(6) $$D'_s = \frac{D_B}{1 + K_a^{-1}(H^+)} + \frac{D_{BHA} K_c^{-1}(A^-)}{1 + K_a(H^+)^{-1}} = T_1 + T_2.$$

Le premier terme T_1, dans lequel figure D_B, ne dépend que du pH, il se confond avec D'_B (3) et correspond à l'extraction de la base. Le terme T_2 est au contraire relatif à l'extraction de la paire d'ions. On peut déterminer D'_s expérimentalement ou encore calculer l'un ou l'autre des termes T_1 et T_2 lorsqu'on connaît D_B, K_a, et le produit $D_{BHA} K_c^{-1}$. Il est donc possible de comparer valeurs expérimentales et calculées correspondantes. En portant $\log(D'_s - T_2)$ en fonction du pH, [(A^-) restant constant] on obtient une droite de pente 1 lorsque le pH est acide, de pente 0 lorsque le pH est alcalin. En effet lorsque 1 est négligeable devant $(H^+)K_a^{-1}$ il vient

$$\log(D'_s - T_2) = \log D'_B = \log D_B - pK_a + pH$$

et lorsque $(H^+)K_a^{-1}$ est petit devant 1 on a

$$\log(D'_s - T_2) = \log D'_B = \log D_B;$$

on retrouvera donc le moyen de calculer K_a et D_B [l'exactitude des résultats justifiant *a posteriori* l'hypothèse $(A^-)K_c^{-1} \ll 1$].

(β) Supposons que la valeur numérique de $K_a(H^+)^{-1} = (B^0)(BH^+)^{-1}$ est très petite, négligeable devant 1, car la phase aqueuse est suffisamment acide. On peut alors écrire :

(7) $$D'_s = \frac{D_B K_a (H^+)^{-1}}{1 + K_c^{-1}(A^-)} + \frac{D_{BHA}}{1 + K_c(A^-)^{-1}} = T'_1 + T'_2.$$

Le terme T'_2 se confond avec D'_{BHA} (4), il correspond à l'extraction de la paire d'ions, alors que le terme T'_1 se rapporte à la base. Comme K_c est en général très grand, $(A^-)K_c^{-1}$ est négligeable devant 1, on peut donc écrire :

$$\log(D'_s - D_B K_a (H^+)^{-1}) = \log D'_{BHA} \quad (\text{droite } \Delta_2).$$

En portant $\log(D'_s - D_B K_a (H^+)^{-1}) = f(pA^-)$ on obtient expérimentalement une droite de pente -1, confirmant que $(A^-)^{-1} K_c$ est très grand devant 1, comme on l'a montré plus haut. Ceci permet une nouvelle vérification et une démonstration de l'existence du double phénomène d'extraction de la base et de la paire d'ions. L'étude expérimentale a parfaitement confirmé ces calculs théoriques, elle fait l'objet d'une publication détaillée ([7]).

En conclusion, les phénomènes d'extraction de l'amine (base) et du sel correspondant (chlorure) coexistent sauf dans des conditions particulières : pour un pH inférieur à 2 il a uniquement une extraction de la paire d'ions qui s'accentue avec une concentration croissante en ions Cl^- ; pour une concentration en Cl^- égale à 0,155 M on constate que seule la base est extraite lorsque le pH est supérieur à 8.

On doit admettre que dans les milieux biologiques les deux phénomènes se produisent. Il serait intéressant d'en tenir compte lorsqu'on veut rechercher une corrélation entre propriétés physicochimiques et pharmacodynamiques. Pour les sels d'amines courants, autres que les chlorures, un phénomène analogue se produit, nous l'avons abordé de façon qualitative seulement. Ce travail se poursuit.

(*) Séance du 27 octobre 1976.

(1) H. MEYER, *Arch. Exp. Path. Pharmacol.*, 42, 1899, p. 109.
(2) E. OVERTON, *Studien Ueber die Narkose*, Fischer, Iena, 1901.
(3) C. HANSCH ET W. J. DUNN, *J. Pharmacol. Sc.* 61, 1972, p. 1.
(4) C. HANSCH, *Relations Structure-Activité* 1974, p. 11-85.
(5) J. C. COLLETER, ANGADJI, *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 101, 1962, p. 154-158.
(6) D. HALOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 6, 1973, p. 1948-1953.
(7) P. DALLET, J. C. COLLETER, J. J. GIRAUD ET J. P. DUBOST, *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux* (à paraître).

P. D., J.-C. C. et J.-J. G. :
Laboratoire de Chimie analytique,
U. E. R. de Pharmacie de Bordeaux,
91, *rue Leyteire*, 33000 *Bordeaux;*

B. P. :
Laboratoire de Chimie analytique,
U. E. R. des Sciences médicales
et pharmaceutiques de Limoges,
2, *rue du Docteur-Marcland,*
87032 *Limoges Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. – *Le système* KF-EuF_3. Note (*) de Mme **Andrée Arbus**, M. **Bernard Picaud**, Mme **Marie-Thérèse Fournier** et M. **Jean-Claude Cousseins**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système KF-EuF_3 par analyse thermique différentielle et radiocristallographie a permis de mettre en évidence sept phases : K_3EuF_6, deux variétés polymorphiques de K_2EuF_5 et KEu_2F_7, et une solution solide $K_{1-x}Eu_xF_{1+2x}$ de structure fluorine. Les caractéristiques cristallographiques de toutes ces phases sont données.

The study of the system KF-EuF_3 *by thermal differential analysis and radiocrystallography made it possible to ascertain the existence of seven phases:* K_3EuF_6, *two polymorphic varieties of* K_2EuF_5 *and* KEu_2F_7, $KEuF_4$ *and a solid solution* $K_{1-x}EurF_{1+2x}$ *of fluorite structure. The cristallographic characteristics of all these phases are given.*

Depuis plusieurs années, nous avons entrepris des travaux sur les composés fluorés d'éléments lanthanidiques en les axant plus particulièrement sur l'aspect filiation structurale d'une part et propriétés optiques d'autre part. Nous présentons ici les résultats d'une étude préliminaire du binaire KF-EuF_3.

Étude du diagramme d'équilibre. – L'étude du diagramme d'équilibre (*fig.*) par analyse thermique différentielle nous a permis de mettre en évidence quatre composés K_3EuF_6, K_2EuF_5, $KEuF_4$ et KEu_2F_7, ainsi qu'une solution solide intermédiaire de structure fluorine que l'on note $K_{1-x}Eu_xF_{1+2x}$.

Tableau I

EuF_3 moles (%)	Température de fusion (°C)	
0	866	KF
17	710	Eutectique A
25	798	K_3EuF_6
	512 (décomp.)	Eutectique B
32	704	Péritectique C
32,5	708	K_2EuF_5
33,3	708 (décomp.)	
	680 (transf.)	
50	658 (décomp.)	$KEuF_4$
61,5	648	Eutectoïde D
66,5	1 036 (décomp.)	KE_2uF_7
	1 012 (transf.)	

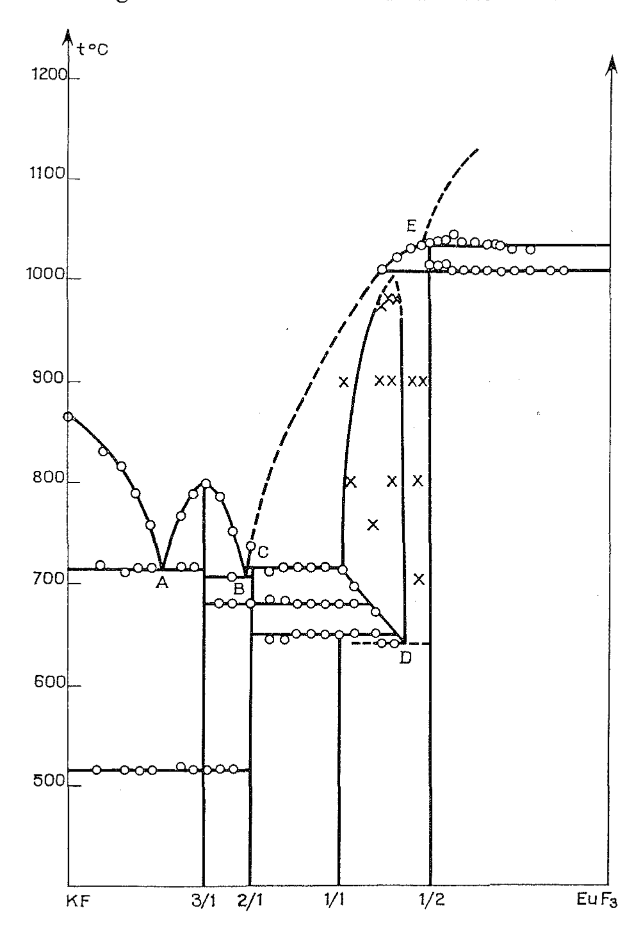
K_3EuF_6 fond sans décomposition à 798°C et se décompose en dessous de 512°C selon la réaction

$$K_3EuF_6 \rightarrow K_2EuF_5 + KF.$$

Les transformations polymorphiques signalées par L. P. Reshetnikova et coll. ([1]) n'ont pas été retrouvées dans cette étude.

K_2EuF_5 se décompose par réaction péritectique à 708°C et présente une transformation polymorphique à 680°C. $KEuF_4$ se décompose dans l'état solide à 658°C en K_2EuF_5 et en la phase $K_{1-x}Eu_xF_{1+2x}$ avec $x = 0,6$.

$K_{1-x}Eu_xF_{1+2x}$ se décompose par réaction eutectoïde à 648°C en $KEuF_4$ et KEu_2F_7. Le domaine de stabilité de la phase fluorine a été précisé par analyse radiocristallographique (points notés × sur la figure). Le plus grand domaine d'existence de cette phase se situe sensiblement vers 700°C avec $0{,}50 \leqq x \leqq 0{,}62$. KEu_2F_7 se décompose par réaction péritectique à 1 036°C. Il présente une transformation polymorphique à 1 012°C. Les principales caractéristiques de ce diagramme sont rassemblées dans le tableau I.



Les différentes phases du système sont obtenues en chauffant les deux fluorures dans les proportions stœchiométriques, dans des tubes de platine scellés. Les formes « haute température » de K_2EuF_5 et KEu_2F_7 ont pu être conservées par trempe. Leurs spectres X sont donnés dans le tableau II.

K_3EuF_6. — Le spectre de poudre de ce composé s'indexe par isotypie avec celui de α-Na_3AlF_6 (2), dans le système monoclinique

$$a = 6{,}40, \qquad b = 6{,}60, \qquad c = 9{,}18\ \text{Å}, \qquad \beta \# 90°.$$

La densité mesurée, 3,38, impose deux motifs par maille et les conditions d'existence sont compatibles avec le groupe d'espace P 2 $1/n$.

K_2EuF_5. — La forme basse température cristallise dans le système orthorhombique

$$a = 10{,}82, \qquad b = 6{,}65, \qquad c = 7{,}45\,\text{Å}.$$

Ce composé est isotype de K_2SmF_5 ([3]). La densité mesurée, 3,97, correspond à quatre motifs par maille et les conditions d'existence sont compatibles avec le groupe d'espace $P\,n\,2\,a_1$.

TABLEAU II

Caractéristiques cristallographiques des phases obtenues

K_2EuF_5 haute température d(A)	I	KEu_2F_7 basse température d(A)	I	KEu_2F_7 haute température d(A)	I
4,502 56	40	3,330 98	100	3,338 33	100
3,181 65	100	2,932 11	11	2,885 89	38
2,253 14	54	2,866 03	31	2,042 05	70
2,015 31	14	2,053 50	52	1,739 05	55
1,838 41	36	2,038 56	21	1,665 88	12
1,593 28	12	2,018 72	30	1,443 06	10
1,502 07	5	1,764 02	20	1,325 76	24
1,204 57	5	1,732 93	42	1,292 18	12
		1,671 48	13	1,178 56	20
				1,110 30	10

$KEuF_4$. — Ce composé est isotype de β-$KCeF_4$ (groupe d'espace $P\,n\,m\,a$) étudié par Brunton ([4]). Les paramètres de la maille orthorhombique sont

$$a = 6{,}185, \qquad b = 3{,}68, \qquad c = 15{,}47\,\text{Å}.$$

La densité expérimentale, 5,01, implique quatre motifs par maille.

Hebecker ([5]) signale que ce composé est cubique. Ceci résulte vraisemblablement du fait que cet auteur a opéré à une température supérieure à celle de la décomposition de $KEuF_4$ et a obtenu la phase fluorine.

$K_{1-x}Eu_xF_{1+2x}$. — Cette phase est de structure fluorine avec un paramètre a pratiquement constant dans tout le domaine d'existence. On trouve

$$a = 5{,}794\,\text{Å}.$$

On peut envisager deux modes extrêmes de distribution des ions K^+, Eu^{3+} et F^- dans les différents sites du groupe d'espace $F\,m\,3\,m$ correspondant à un réseau fluorine : soit excédentaire en anions, soit lacunaire en cations. Les valeurs des densités prises pour $x = 0{,}57$ indiquent que la phase est fluorine avec anions en insertion

$$d_{\text{lacunaire}} = 4{,}60, \qquad d_{\text{exédentaire}} = 4{,}93, \qquad d_{\text{expérimentale}} = 4{,}96.$$

KEu_2F_7. — Le spectre X de ce composé (tableau II) est voisin de celui d'une fluorine, mais aucune isotypie n'a pu être relevée.

Des essais d'obtention de monocristaux de ce composé ainsi que des formes haute température de K_2EuF_5 et KEu_2F_7 sont en cours de réalisation.

(*) Séance du 15 novembre 1976.

([1]) L. P. Reshetnikova, I. B. Shaimuradov, V. A. Efrenov et A. V. Novoselova, *Z. Neokg. Khim.*, 19, 1974, p. 1186.

([2]) S. V. Naray-Szabo et K. Sasvary, *Z. Krist.*, 99, 1938, p. 27.

([3]) R. I. Bochkova, Yu. N. Sav'yanov, E. A. Kuz'min et N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 212, 1973, p. 600.

([4]) G. Brunton, *Acta Cryst.*, B 25, 1969, p. 600.

([5]) Ch. Hebecker, *Naturwissenschaften*, 60, 1973, p. 518.

Laboratoire de Chimie des solides,
U.E.R. Sciences exactes et naturelles,
Université de Clermont-Ferrand,
Complexe scientifique des Cézeaux,
B.P. n° 45,
63170 *Aubière*

et

École nationale supérieure de Chimie,
71, *boulevard Côte-Blatin,*
63000 *Clermont-Ferrand.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition d'oléfines à des cétones terpéniques avec l'acétate manganique.* Note (*) de MM. **Michel Chatzopoulos** et **Jean-Pierre Montheard,** présentée par M. Georges Champetier.

L'utilisation de l'acétate manganique et de l'acétate d'isopropényle permet de synthétiser des β-dicétones à partir de quelques cétones terpéniques, les rendements de ces réactions étant largement supérieurs à ceux d'une addition radicalaire effectuée en présence de peroxyde organique. Ces β-dicétones peuvent être dans certains cas cyclisées en composés tricycliques.

The synthesis of β-diketones from terpenic ketones can be achieved through use of manganic acetate together with isopropenyl acetate; the results of such reaction being far superior to those obtained by means of a radicular addition in presence of organic peroxyde. These β-diketones can, in some cases, be cyclised into tricyclic compounds.

Les réactions d'oxydation où interviennent des sels de métaux polyvalents sont fréquemment utilisées en synthèse organique, ces réactions peuvent s'effectuer par l'intermédiaire de mécanismes aussi bien hétérolytiques qu'homolytiques. Dans ce domaine, Heiba et Dessau [1] ont réalisé une série d'additions d'oléfines à des cétones énolisables, à des β-dicétones ou à des céto-esters. Ces auteurs utilisent principalement l'acétate manganique qui réagit en milieu acide, sur des cétones en formant un radical par arrachement d'hydrogène en α du carbonyle : nous avions précédemment effectué des additions d'alcènes à des cétones terpéniques en présence de peroxydes organiques [2], cependant ces additions nécessitent un gros excès de dérivés carbonylés par rapport à l'oléfine ce qui en pratique peut restreindre le choix de cette méthode. Par contre, selon Heiba et Dessau, il est possible de faire intervenir le substrat et l'oléfine en quantité équimoléculaire ce qui s'est avéré plus avantageux. Le mécanisme d'addition sur une cétone d'un alcène fonctionnel tel que l'acétate d'isopropényle est le suivant [3] :

$$R-CO-CH_3+Mn(III) \rightarrow R-CO-CH_2^{\bullet}+Mn(II)+H^+,$$

$$R-COCH_2^{\bullet}+CH_2=\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{C}}-CH_3 \rightarrow R-CO-CH_2-CO-CH_3+CH_2CO^{\bullet}.$$

Nous avons appliqué cette réaction à plusieurs cétones terpéniques. De plus la cyclisation de certaines dicétones permet d'obtenir des systèmes tricycliques originaux.

I. — Réactions avec la nopinone (diméthyl-6.6 norpinanone-2) et la *cis* verbanone (triméthyl-4.6.6 norpinanone-2). — Par chauffage de la cétone en présence d'acétate manganique, d'acétate d'isopropényle et en utilisant comme solvant l'acide acétique, on observe une décoloration du milieu réactionnel indiquant que l'acétate manganique foncé a été réduit en acétate manganeux rose clair et que la réaction est terminée : on caractérise ainsi avec les cétones (*a* : R = H), (*b* : R = CH_3) les dicétones II (*a*, *b*).

Les dicétones II (*a*, *b*) peuvent être synthétisées par alcoylation des énamines correspondantes III (*a*, *b*) au moyen de la bromo acétone; ayant précédemment vérifié que la fixation des groupes alcoyle lors de l'alcoylation des énamines terpéniques s'effectue en *trans* par rapport au pont gem-diméthylé ([4]), l'identité des composés obtenus par les deux voies indique que la réaction radicalaire conduit aussi à une *trans* alcoylation. A partir des dicétones II (*a*, *b*) il est possible d'obtenir par cétolisation des cétones tricycliques par chauffage en milieu basique (potasse 4 N). La dicétone II (*a*) (R = H) est ainsi transformée en un mélange de cyclopenténones III (*a* : R = H) hydrogénées en présence de platine en cyclopentanone ($IR_{\nu C=O} = 1\,745\ cm^{-1}$) IV (*a*); de même la dicétone II (*b*) (R = CH_3) conduit, dans les mêmes conditions à la cyclopenténone V (R = CH_3).

II. — Réactions avec l'isonopinone (diméthyl-6.6 norpinanone-3) et l'isopinocamphone (triméthyl-2.6.6 norpinanone-3). — A partir de l'isonopinone VI (*a* : R = H) la réaction de fixation de l'isopropényl acétate permet de caractériser principalement une

VI a, b

VII a

β-dicétone VII (*a* : R = H) à côté de composés résultant de l'ouverture du pont cyclobutanique. Par contre la fixation d'acétate d'isopropényle effectuée sur l'isopinocamphone (VI (*b*) R = CH_3) en présence d'acide acétique s'avère impossible par suite de l'isomérisation de cette cétone par simple chauffage en milieu acide.

III. — Réactions avec l'isomenthone. — L'alcoylation de l'isomenthone VIII (*p*-menthanone-3) [préparée par hydrogénation catalytique de la pipéritone] par voie ionique ou radicalaire peut conduire à 2 isomères résultant de l'attaque sur les carbones 2 ou 4 situés en α du groupe carbonyle : l'identification des produits de la réaction radicalaire étant plus complexe que précédemment, l'énamine de l'isomenthone a été préparée. Par action de la pyrrolidine sur cette cétone, on obtient un composé unique, comportant un proton éthylénique décelable en RMN (la chromatographie en phase vapeur n'indique pas d'impureté) et identifié comme étant l'énamine (X) à l'exclusion de l'énamine la plus substituée (IX).

L'alcoylation ionique donne lieu à la formation de 2 composés non séparables en CPV, le déplacement chimique des protons du méthyle et de l'isopropyle est identique tandis qu'on observe un déplacement légèrement différent pour le méthyle du groupe $-CO-CH_3$, il est donc vraisemblable que les composés obtenus sont stéréo-isomères comme cela a été observé pour d'autres alcoylations de l'isomenthone ([5]).

La réaction radicalaire, s'effectue avec fixation du groupe propyloxy en α du carbonyle sur les carbones 2 et 4, l'un des composés est identifié avec l'un des produits d'alcoylation ionique de l'énamine de l'isomenthone, tandis que le deuxième composé, d'après le spectre de masse, résulte d'une fixation du groupe propyloxy sur le carbone le plus substitué.

En conclusion, la réaction d'addition des alcènes fonctionnels en présence d'acétate manganique sur les cétones terpéniques s'est avérée plus efficace que l'addition en présence de peroxydes organiques, elle permet d'obtenir en meilleurs rendements des produits d'alcoylation qui permettent d'accéder à des cétones tricycliques.

CARACTÉRISTIQUES SPECTRALES DES COMPOSÉS PRÉPARÉS. — II (*a*) (R = H) infrarouge (liquide) 1 710 cm^{-1} (C = O, large), RMN pics CH_3 vers 1.10^{-6} et $1{,}35.10^{-6}$, $\underline{CH_3}$ CO, vers $2{,}15.10^{-6}$. Spectre de masse M/*e* = 194, 151, 131, 121, 95, 83.

IV (*a*) (R = H) infrarouge (liquide) 1 740 cm^{-1} (C = O) RMN pics des CH_3 vers $0{,}9.10^{-6}$ et $1{,}3.10^{-6}$. Spectre de masse M/*e* = 178, 141, 136, 121, 95.

II (*b*) (R = CH_3) infrarouge (liquide) 1 710 cm^{-1} (C = O large), RMN pics des méthyles vers $1{,}1.10^{-6}$, $1{,}4.10^{-6}$ et $1{,}2.10^{-6}$ (doublet), $\underline{CH_3}$ CO vers $2{,}15.10^{-6}$. Spectre de masse M/*e* = 208, 165, 150, 95.

V infrarouge (liquide) 1 710 cm^{-1} (C = O) 1 620 cm^{-1}(C = C), RMN pics des méthyles : $0{,}7.10^{-6}$, $1{,}4.10^{-6}$ et $1{,}1.10^{-6}$ (doublet) proton éthylénique $5{,}7.10^{-6}$ (doublet). Spectre de masse M/*e* = 190, 147, 119, 108, 91, 83.

VI (*a*) (R = H) infrarouge (liquide) 1 710 cm^{-1} (C = O large), RMN pics des méthyles $0{,}7.10^{-6}$ et $1{,}5.10^{-6}$, $\underline{CH_3}CO$ 2.10^{-6}. Spectre de masse 194, 151, 136, 121, 95, 83.

XI (*a*, *b*), XII infrarouge liquide 1 715 cm^{-1} (large), RMN méthyles (multiplet) vers $0{,}8.10^{-6}$. Spectre de masse M/*e* = 210, 195, 168, 153, 135.

XIII infrarouge liquide 1 730 cm^{-1} (C = O large), RMN méthyles (multiplet) entre 0,8 et 1.10^{-6}. Spectre de masse M/*e* = 210, 167, 152, 125.

(*) Séance du 15 novembre 1976.

(1) EI HEIBA et R. M. DESSAU, *J. Org. Chem.*, 1974, 23 p. 3456.
(2) M. CHATZOPOULOS, B. BOINON et J. P. MONTHÉARD, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 1015.
(3) EI HEIBA et R. M. DESSAU, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 524.
(4) M. BARTHÉLEMY, J. P. MONTHÉARD et Y. CHRÉTIEN BESSSIÈRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2725.
(5) C. METGE et C. BERTRAND, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 957.

Laboratoire de Chimie Organique,
U.E.R. de Sciences,
23, *rue du Docteur Paul-Michelon,*
42100 *Saint-Étienne.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Stilbènes mésomorphes*. Note (*) de M. **Jean-Claude Dubois**, Mme **Annie Zann** et M. **Nguyen Huu Tinh**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Trente six dérivés de stilbènes substitués en 4-4′ ont été synthétisés. Ils appartiennent aux familles suivantes : les alcoyl ou alcoxy-4-cyano ou nitro-4′-stilbènes, les alcoxy-4-halogeno ou cyano-4′-stilbènes substitués en α ou α′ par le groupement nitrile. La plupart de ces produits sont mésomorphes et leurs points de fusion sont presque tous au-dessous de 100°C.

Thirty six (4,4′-*disubstitued stilbenes*) *derivatives were synthesized. They belong to the following series:* 4-*alkyl or alkoxy*-4′-*cyano or nitro-stilbenes and* 4-*alkoxy*-4′-*cyano or halogeno*, α *or* α′ *cyano stilbenes. Most of these compounds exhibit mesomorphic properties and their melting points are generally lower than* 100°C.

Les stilbènes du type *a*[1], où R et R′ sont des groupements alcoyl ou alcoxy, ont des points de fusion assez élevés (aux environs de 150°C), plus élevés que ceux des bases de Schiff homologues ([2]).

R–⟨O⟩–CH=CH–⟨O⟩–R′ (**a**) R–⟨O⟩–CH=C(X)–⟨O⟩–R′ (**b**) R–⟨O⟩–CH=CH–⟨O⟩–X (**c**)

Les stilbènes substitués en α du type *b* [([3]), ([4])] sont connus. Leurs points de fusion sont plus bas que leurs homologues non α-substitués. Nous avons synthétisé des stilbènes du type *c* où l'un des radicaux est remplacé par un groupement attracteur d'électrons tels que $-NO_2$, $-CN$ ... Presque tous ces produits rassemblés dans le tableau I, présentent des propriétés mésomorphes (les températures sont en degrés centigrades).

Les nitro-stilbènes sont obtenus par condensation entre l'acide *p*-nitrophényl acétique et le *p*-alcoxybenzaldéhyde correspondant selon la méthode de Pfeiffer ([5]). Les cyano-stilbènes sont obtenus à partir des bromo-stilbènes qui ne donnent pas de mésophases. Ces derniers sont accessibles par deux voies différentes. On prépare les alcoxy-4-bromo-4′-stilbènes par la réaction de Wittig (réaction 1) :

Br–⟨O⟩–CH_2–Br $\xrightarrow[C_6H_6]{P(C_6H_5)_3}$ $\xrightarrow[40-60\%]{1\%\ \text{Bu Li},\ 2\%\ \text{RO–⟨O⟩–CHO}}$ Br–⟨O⟩–CH=CH–⟨O⟩–OR (1)

tandis que les alcoyl-4-bromo-4′-stilbènes sont préparés par la réaction de Friedel-Crafts suivie de la réduction de Meerwein-Pondorff-Verley et enfin d'une déshydratation (réaction 2)

Br–⟨O⟩–CH_2–CO Cl + R–⟨O⟩ $\xrightarrow[74-84\%]{AlCl_3}$ Br–⟨O⟩–CH_2–CO–⟨O⟩–R

↓ (2)

Br–⟨O⟩–CH=CH–⟨O⟩–R $\xleftarrow[86-94\%\ (a)]{}$ Br–⟨O⟩–CH_2–CH(OH)–⟨O⟩–R

([a]) Nous n'isolons pas l'alcool intermédiaire au cours de la réaction.

TABLEAU I

Température de transition des alcoyl ou alcoxy 4-cyano ou nitro 4'-stilbènes

N°	R	X	K		S		N		I
1....	CH_3-O	NO_2	.	132	–	–	.	(125)	.
2....	C_2H_5-O	»	.	152	–	–	–	–	.
3....	$C_5H_{11}-O$	»	.	104,5	–	–	.	(91,5)	.
4....	$C_6H_{13}-O$	»	.	105	–	–	.	(103)	.
5....	$C_7H_{15}-O$	»	.	77,5	.	94	.	106,5	.
6....	$C_8H_{17}-O$	»	.	105	.	111	.	116	.
7....	$C_{10}H_{21}-O$	»	.	86	.	119	–	–	.
8....	C_4H_9-O	CN	.	114	–	–	.	140	.
9....	$C_5H_{11}-O$	»	.	97	–	–	.	126	.
10....	$C_6H_{13}-O$	»	.	91	–	–	.	133	.
11....	$C_7H_{15}-O$	»	.	80	.	80,5	.	126	.
12....	$C_8H_{17}-O$	»	.	103	.	110	.	128	.
13....	$C_{10}H_{21}-O$	»	.	87	.	129	–	–	.
14....	$C_5H_{11}-$	»	.	52,5	–	–	.	101,5	.
15....	$C_6H_{13}-$	»	.	48,5	–	–	.	91	.
16....	$C_7H_{15}-$	»	.	61,5	.	73,5	.	98	.

N.B. ; Dans les tableaux I, II et III, les températures de transition sont présentées selon la formulation de Demus ([6]). K, cristal; S, smectique; N, nématique; I, isotrope.

Nous avons aussi synthétisé les α-cyanostilbènes des types *d* et *e* dont les résultats sont rassemblés respectivement dans les tableaux II et III.

R—O—⟨O⟩—CH=C(CN)—⟨O⟩—X

d

R—O—⟨O⟩—C(CN)=CH—⟨O⟩—X

e

TABLEAU II

Températures de transition des alcoxy-4 halogeno ou cyano-4'-α-cyano-stilbènes

N°	R	X	K		S		N		I
17........	C_5H_{11}	Br	.	80	–	–	–	–	.
18........	C_6H_{13}	»	.	75	.	(61,5)	.	(53)	.
19........	C_7H_{15}	»	.	94	.	(65)	.	(67)	.
20........	C_8H_{17}	»	.	75,5	.	(73)	.	(73,5)	.
21........	$C_{10}H_{21}$	»	.	73	.	79,5	–	–	.
22........	C_5H_{11}	Cl	.	80	–	–	–	–	.
23........	C_6H_{13}	»	.	77,5	.	(60)	.	(51,5)	.
24........	C_7H_{15}	»	.	89,5	.	(60,5)	.	(63)	.
25........	C_8H_{17}	»	.	74	.	(68)	.	(69)	.
26........	$C_{10}H_{21}$	»	.	69	.	76	–	–	.
27........	C_6H_{13}	CN	.	86	–	–	–	–	.
28........	C_7H_{15}	»	.	86	–	–	–	–	.
29........	C_8H_{17}	»	.	86	–	–	.	(81)	.
30........	$C_{10}H_{21}$	»	.	83,5	.	92,5	–	–	.

TABLEAU III

Températures de transition des alcoxy-4 halogéno ou cyano-4'-α' cyano-stilbènes

N°	R	X	K		S		I
31...........	C_9H_{19}	Br	.	83,5	.	(77,5)	.
32...........	$C_{10}H_{21}$	»	.	79,5	.	(79,5)	.
33...........	C_9H_{19}	Cl	.	79,5	.	(75)	.
34...........	$C_{10}H_{21}$	»	.	80	.	(76,5)	.
35...........	C_9H_{19}	CN	K_1	111	K_2	122	I
36...........	$C_{10}H_{21}$	»	K_1	98	K_2	123	I

Les transitions de phases S-N, N-I et/ou S-I des para-nitro du type *c* montrent des chaleurs latentes voisines de zéro (DSC 1B « Perkin Elmer »).

Les analyses élémentaires de tous ces produits ont été effectuées. Les résultats sont satisfaisants.

(*) Séance du 8 novembre 1976.
(1) W. R. YOUNG, J. HALLER et A. AVIRAM, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 15, 1972, p. 311.
(2) W. H. DE JEU, *Philips Res. Rep.*, 27, 1972, p. 172.
(3) W. R. YOUNG, A. AVIRAM et R. J. COX, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 3976.
(4) N. V. PHILIPS, *Glœilampenfabrieken*, Brevet Français n° 2.196.330, 1973.
(5) P. PFEIFFER et S. SERGIEWSKAJA, *Chem. Ber.*, 44, 1911, p. 1107.
(6) D. DEMUS, *Flüssige Kristalle in Tabellen*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1974.

Thomson-C.S.F.,
Laboratoire de Chimie,
Domaine de Corbeville,
91401 *Orsay.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Fluoroalkylation de dérivés β-dicarbonylés. Mécanisme de la réaction et cyclisation de Dieckmann* [1]. Note (*) de M. **Elias Elkik**, Mlles **Andrée Parlier** et **Rachel Dahan**, présentée par M. Henri Normant.

Nous avons montré que l'alcoylation de dérivés β-dicarbonylés par des esters α-fluoro β-halogénés se fait par un mécanisme de Michaël. Les produits d'alkylation obtenus ainsi ont été cyclisés, par réaction de Dieckmann, en cyclohexanediones γ-fluorées.

The mechanism of alkylation of β-dicarbonyl compounds by α-fluoro β-halogeno esters is a Michaël reaction. The cyclisation of these condensation products furnishes γ-fluoro cyclohexanediones (Dieckmann reaction).

La fluoroalkylation de dérivés β-dicarbonylés **2** par les esters α-fluoro β-halogénés **1**, en milieu alcalin, a été décrite antérieurement [2]. Cette réaction nous a fourni uniquement des produits de C-alcoylation **3**.

Dans la présente Note, nous nous proposons, d'une part, de préciser le mécanisme de cette réaction, et, d'autre part, de décrire les produits obtenus par cyclisation de Dieckmann à partir de dérivés du type **3**.

A. MÉCANISME. — Deux possibilités sont à envisager :

(*a*) Alkylation directe, par une réaction de type SN_2, qui peut se schématiser par

$$\text{I}\qquad \underset{\mathbf{1}}{RO-CO-CHF-CH_2X} + \underset{\mathbf{2}}{H-C(R')(Y)(Z)} \rightarrow \underset{\mathbf{3}}{RO-CO-CHF-CH_2-C(R')(Y)(Z)}$$

[Les différents substituants R, R′ et X, Y, Z étudiés sont indiqués dans [2].]

(*b*) Élimination de HX à partir de **1** conduisant à un ester α-fluoroacrylique **4** qui serait l'agent alcoylant, par une réaction de Michaël :

$$\text{II}\qquad \mathbf{1} \xrightarrow{-HX} \underset{\mathbf{4}}{RO-CO-CF=CH_2} \xrightarrow{+2} \mathbf{3}$$

Les dérivés chlorés ou bromés **1** (X = Cl ou Br) ont montré des réactivités semblables et conduit à des rendements identiques dans tous les cas étudiés. La réaction d'alcoylation est donc indépendante de la nature de l'halogène, ce qui est difficilement compatible avec l'hypothèse d'un mécanisme *a*.

Les réactions suivantes fournissent des arguments supplémentaires en faveur du mécanisme *b* (Michaël) :

1° La facilité avec laquelle **1** perd HX pour donner l'ester **4**, à température ordinaire, ainsi que nous l'avons exposé [3].

2° Dans les mêmes conditions que celles utilisées avec **1**, l'ester acrylique **4** fournit **3**, avec des rendements identiques.

3° L'ester β-aminé **5**, dont nous avons décrit la préparation en [3], a été transformé en ammonium quaternaire par action de ICH_3 :

III

$$EtO-CO-CHF-CH_2-N(CH_3)_2+ICH_3 \quad \mathbf{5}$$

$$\rightarrow EtO-CO-CHF-CH_2-N^+(CH_3)_3, I^- \quad \mathbf{6}$$

La réaction de **6** sur **2**, effectuée *dans les mêmes conditions* que pour **1**, conduit également à des résultats identiques. On peut donc en conclure que pour ces trois exemples l'agent alkylant effectif doit être le même, c'est-à-dire l'ester α-fluoroacrylique **4**.

L'ammonium **6** a été préparé dans l'éthanol, et séparé après précipitation par l'éther, avec un rendement de 80 %. C'est un solide blanc, F 200°, qui a été identifié par ses spectres de RMN.

B. — Réactions de cyclisation. — Ces réactions ont été effectuées sur des esters δ-cétoniques **3** où R = EtO, R′ = CH_3 et Z = $CO-CH_2-R''$, déjà décrits dans [2] :

$$EtO-CO-CHF-CH_2-\underset{\substack{|\\ CO-CH_2-R''}}{\overset{\substack{CH_3\\ |}}{C}}-Y \quad \mathbf{3}$$

avec pour

3 *a* : Y = COOEt, R″ = H

3 *b* : Y = COOEt, R″ = CH_3

3 *c* : Y = CH_3-CO, R″ = H.

Les réactions de Dieckmann ont été faites dans l'éther, en présence de EtONa, à la température ordinaire. Elles nous ont fourni les cyclohexanediones γ-fluorées **7** :

F, O=, OEt, CH_3, –Y, =O, CH_2-R'' **3** → F, O=, CH_3, –Y, =O, R″ **7**

Les cyclohexanediones mono-fluorées sont peu connues. Machleidt [4] en a préparé quelques exemples fluorées en α, et un seul exemple portant le fluor en position γ (fluoro-4, dimédone).

Dans les cas que nous avons étudiés, les rendements en **7** sont de l'ordre de 40 à 45 %, en produits distillés.

On trouve ainsi pour

7 *a* : Y = COOEt, R″ = H : $É_{0,1}$ 125°, Rdt 40 %,

7 *b* : Y = COOEt, R″ = CH_3 : $É_{0,05}$ 130°, Rdt 45 %,

7 *c* : Y = $CO-CH_3$, R″ = H : $É_{0,05}$ 125°, Rdt 40 %.

En spectrographie de masse, on trouve des valeurs conformes pour les masses moléculaires. En infrarouge, la présence d'une forte bande OH montre que ces cyclohexanediones doivent exister sous forme essentiellement énolisée. Cette énolisation est confirmée par les spectres de RMN, H et F.

En RMN, H, (solvant acétone-d_6, référence TMS) le proton vinylique résonne à $\delta = 5{,}45.10^{-6}$ (7 *a*), à $\delta = 5{,}5.10^{-6}$ (7 *c*) et le CH_3 porté par le même C–α dans **7** *b* à $\delta = 1{,}9.10^{-6}$. La grande multiplicité des signaux correspondant aux autres protons du cycle n'a pas permis de déchiffrer leurs spectres.

Les deux tautomères énoliques possibles **8** et **9** sont vraisemblablement en équilibre rapide puisqu'on ne trouve pour le déplacement chimique du fluor que deux valeurs correspondant respectivement au fluor en position axiale ou équatoriale.

CH_3 F– –Y HO– =O R″ **8**

CH_3 F– –Y O= –OH R″ **9**

Du fait de cette énolisation, la molécule possède l'une des deux conformations demi-chaise **10** *a* (F-axial) ou **10** *e* (F-équatorial), où 5 carbones du cycle sont dans un même plan, le CH_2 étant en dehors :

O R″ Fa He OH H Ha **10.a**

O Ha R″ He Fe OH Ha **10.e**

Les spectres de RMN du fluor sont résumés dans le tableau.

TABLEAU

RMN, F, des cyclohexanediones 7 (*)

N°	F axial				F équatorial			
	Φ	J_{F-Hgem}	J_{F-Ha}	J_{F-He}	Φ	J_{F-Hgem}	J_{F-Ha}	J_{F-He}
7 *a*.....	195	48	21	14	193	48	14	14
7 *b*.....	185	–	–	–	182,5	–	–	–
7 *c*.....	189	49	30	15	188,5	49	10	10

(*) Solvant : acétone-d_6, référence : $CFCl_3$, R en 10^{-6}, J en Hz.

L'identification des conformères **10** *a* et **10** *e* des cyclohexanediones **7** a été faite en tenant compte des variations de $^3J_{H-F}$ en fonction de l'angle dièdre de H–C–C–F [(5), (6)]. Lorsque le fluor est axial, les angles formés par la liaison C–F avec, respectivement, C–Ha et C–He sont inégaux et il en est de même des valeurs de $^3J_{H-F}$. Les signaux correspondants forment un quadruplet (dédoublé par le couplage J_{F-Hgem}). Lorsque F est équa-

torial, la liaison C—F est bissectrice de l'angle Ha—C—He et les valeurs de $^{3}J_{Ha-F}$ et de $^{3}J_{He-F}$ sont égales. Dans ce cas, le quadruplet se simplifie en un triplet (toujours dédoublé par le couplage $^{2}J_{H-F}$).

Dans l'exemple **7** *b*, le spectre se présente sous forme de deux massifs où la superposition des signaux a rendu impossible le calcul des différents couplages. Par analogie avec les spectres de **7** *a* et **7** *c*, nous avons attribué le massif où le fluor résonne à champ le plus faible au conformère où ce fluor est en position équatoriale.

(*) Séance du 8 novembre 1976.

(1) Ce travail a reçu une subvention de la D.G.R.S.T.

(2) E. Elkik, A. Parlier et R. Dahan, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 337.

(3) E. Elkik, R. Dahan et A. Parlier, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 1129.

(4) H. Machleidt et V. Hartmann, *Liebigs Ann. Chem.*, 679, 1964, p. 9.

(5) K. L. Williamson, Y. F. Li Hsu, F. H. Hall, S. Swager et M. S. Coulter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 6717.

(6) J. Cantacuzene et R. Jantzen, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 2429.

Laboratoire de Chimie de l'E.N.S.,
24, *rue Lhomond*,
75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Magnésiens encombrés à structure cage : synthèse du bromure d'adamantyl-*1 *magnésium.* Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois**, **Pierre Bauer**, **Gérard Molle** et **Jaime Daza**, présentée par M. Henri Normant.

On montre que la synthèse directe des magnésiens mixtes RMgX, des radicaux alkyle à structure cage, réputée très difficile ou impossible, peut être réalisée par un procédé, dit « procédé statique », qui est décrit pour l'obtention d'un composé cage modèle. Le choix de ce procédé repose sur des modalités techniques qui visent à créer et à maintenir un certain état de surface du magnésium et à limiter la diffusion des radicaux cage $R^{\bullet}$ dans le milieu. Les rendements sont de l'ordre de 25 % dans le THF, de 58 et de 60 % dans les éthers éthylique et butylique. Un mécanisme est proposé à partir d'une étude cinétique des produits formés.

It is shown that direct synthesis of mixed Grignard reagents RMgX *of cage-structure alkyl radicals, reputed to be very difficult or impossible, can be performed by a process, referred to as a "static process" which is described in the case of a model cage compound. The choice of this procedure is based on technical considerations which aim to create and maintain a certain magnesium surface state and to limit the diffusion of cage radicals* $R^{\bullet}$ *in the medium. Yields are of the order of* 25 % *in* THF, 58 *and* 60 % *in* Et_2O *and* n-Bu_2O. *A mechanism is proposed on the basis of a kinetic study of the products formed.*

Les mécanismes proposés actuellement pour rendre compte de la genèse des réactifs de Grignard, par action directe de l'halogénure d'alcoyle sur le métal font état, le plus souvent, de complexes de nature radicalaire : $R^{\bullet}\ {}^{\bullet}MgX$ adsorbés à la surface du magnésium, comme précurseur de l'organomagnésien [(1) à (7)].

Sur la base d'hypothèses concernant la durée de vie de ces complexes et les comportements potentiels des radicaux $R^{\bullet}$, nous avons reconsidéré le problème des magnésiens mixtes à structure cage, dont les tentatives de synthèse ont échoué, en utilisant des procédés dits « procédés statiques » qui préservent, le plus possible, l'état de surface du métal au cours de la réaction.

Dans cette Note, nous présentons les résultats obtenus dans la synthèse du magnésien du bromo-1 adamantane.

Les différents essais de synthèse du bromure d'adamantyl-1 magnésium, conduisent à la formation des seuls produits de duplication Ad-Ad (diadamantane) ou de réduction Ad-H (adamantane) résultant, dans ce dernier cas, de l'attaque du solvant [(8), (9), (10)].

$$\text{Ad}-\text{X} \xrightarrow{\text{Mg}} [\text{Ad}^{\bullet}\ {}^{\bullet}\text{MgX}] \not\rightarrow \text{Ad}-\text{MgX}$$

$$[\text{Ad}^{\bullet}\ {}^{\bullet}\text{MgX}] \rightarrow \text{Ad}-\text{H} + \text{Ad}-\text{Ad}$$

Ad = (adamantyl-1)

Résultats. — Dans une première expérience, une solution de bromo-1 adamantane dans l'éther anhydre est ajoutée très lentement, sous argon, à 25°C, sur des tournures de magnésium activé par du dibromo-1.2 éthane, et contenues dans une colonne de verre. En bas de cette colonne, le produit s'écoule dans un « bicol » contenant une solution éthérée de benzaldéhyde maintenue à 10°C sous agitation. Après hydrolyse et extraction, l'adamantylphénylcarbinol est caractérisé par spectroscopie de masse, analyse élémentaire, et ses

spectres infrarouge et RMN. Le rendement de la condensation est de 20 % par rapport à l'halogénure d'alkyle.

Afin de doser le bromure d'adamantyl-1 magnésium et d'en éprouver la réactivité, une autre expérience est réalisée selon une technique différente.

Dans un « tricol » de 250 ml, on introduit, sous argon, 6,07 g de magnésium et 5,37 g de bromo-1 adamantane dans 100 ml d'éther anhydre. Après une initiation de la réaction

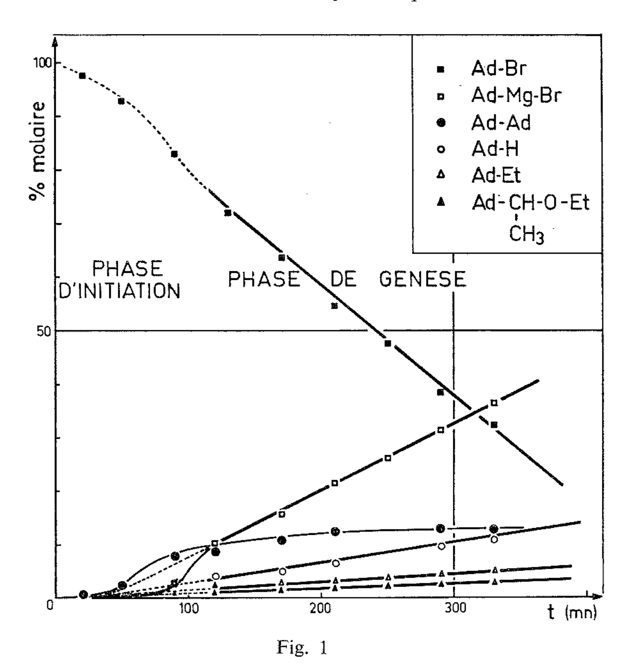


Fig. 1

Genèse du bromure d'adamantyl-1 magnésium dans l'éther à 35°C. Au cours de la phase d'initiation la plus grande partie du produit de duplication se forme. Lors de la phase de genèse se développent la réaction de synthèse du magnésien et les réactions d'attaque sur le solvant. Ces réactions sont d'ordre 0, et les droites représentatives convergent toutes en un point. Ces réactions ont probablement en commun une étape se déroulant à la surface du métal. Tous les pourcentages molaires sont calculés par rapport au bromo-1 adamantane. L'éthyl-1 adamantane provient de la réaction entre le bromo-1 adamantane et le monomagnésien du dibromoéthane.

au dibromoéthane la solution est maintenue à 35°C. Après 10 h, la réaction étant achevée, différents tests sont effectués sur trois fractions de la solution :

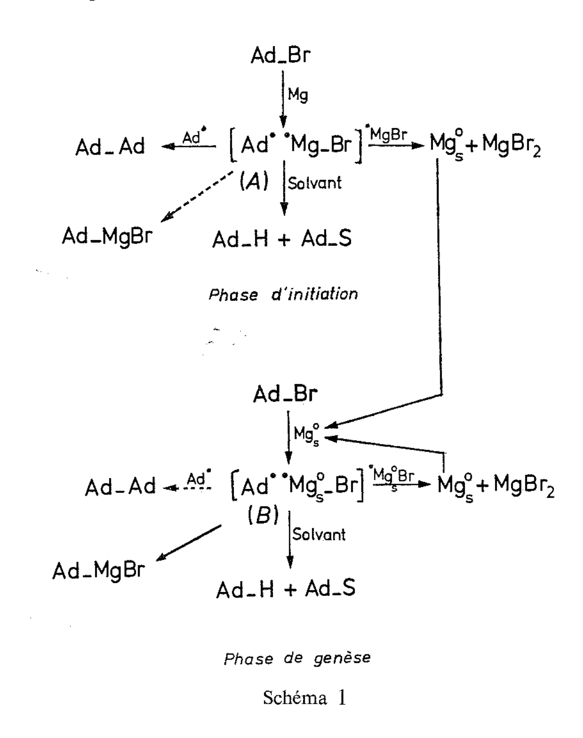
— sur une première fraction un dosage acide-base et un dosage de Jolibois [11] indiquent un rendement en magnésium de 60 %;

— une seconde fraction est traitée par D_2O. Par analyse en spectroscopie de masse, 60 % d'adamantane deutérié sont obtenus, confirmant ainsi le résultat précédent, et 20 % d'adamantane non deutérié provenant de l'attaque du solvant;

— une troisième fraction de cette solution magnésienne est carbonatée par passage lent de CO_2. Après hydrolyse et extraction, l'acide adamantyl-1 carboxylique est isolé et identifié par son point de fusion. (F = 175°C) et ses spectres infrarouge et RMN. Le rendement de la carbonatation atteint 90 % par rapport au magnésien.

Le magnésien a été préparé dans trois solvants, le THF, l'éther éthylique et l'éther butylique avec des rendements respectifs de 25, 58 et 60 %.

ÉTUDE CINÉTIQUE. — Deux phases sont mises en évidence dans le cours de la réaction (*fig.* 1). Une phase d'initiation, conduisant surtout au produit de duplication (Ad-Ad) et celle au cours de laquelle la genèse du réactif de Grignard se développe. Dans cette dernière, la réaction de genèse et les réactions secondaires sont régies par une loi cinétique



Phase d'initiation

Phase de genèse

Schéma 1

d'ordre 0, et les droites représentatives convergent toutes en un point. Ce résultat est en accord avec un mécanisme dont une étape, se déroulant à la surface du métal, est commune aux différentes réactions.

Nous avons constaté une variation de l'état du magnésium au cours de la réaction : une couche noire recouvre peu à peu la totalité du métal. Des dosages effectués sur ce magnésium, après réaction, ne permettent pas de mettre en évidence la présence d'halogène. Il est donc probable que cette couche noire est surtout constituée de magnésium très finement divisé Mg_s^o, particulièrement actif dans la genèse de l'organomagnésien. Ainsi, le bromo-1 adamantane ne réagit avec le magnésium métallique que si on initie la réaction avec du dibromoéthane alors que sur du magnésium recouvert de cette couche le démarrage de la réaction de genèse est facile.

MÉCANISME DE LA GENÈSE. — Nous pouvons rendre compte de nos résultats à l'aide d'un mécanisme du type de ceux proposés par Blomberg et coll ([4c]) et Walborsky et coll ([5]), mais présentant deux phases distinctes : l'une d'initiation et l'autre de genèse (schéma 1), ([12]).

Le complexe A, formé dans la phase d'initiation, évolue principalement vers la formation du produit de duplication (Ad-Ad), des produits secondaires d'attaque du solvant (Ad-S+Ad-H) ([13]), et vers la dismutation de $^{\bullet}MgBr$ qui conduit au magnésium Mg_s^o ([14]). Ce dernier, lors de la phase de genèse, par attaque du bromo-1 adamantane, engendre un complexe B, qui conduit surtout au réactif de Grignard et aux produits d'attaque du solvant. Notons que la dismutation du monohalogénure $^{\bullet}Mg_s^o$-Br régénère en partie, le magnésium activé.

Nos résultats, sur la synthèse du bromure d'adamantyl-1 magnésium, montrent l'importance des phénomènes de surface. Le « procédé statique » où l'état de surface du magnésium est entretenu, se révèle très intéressant et sera développé ultérieurement pour d'autres réactifs de Grignard analogues.

(*) Séance du 8 novembre 1976.

(1) C. Ruchardt et H. Trautwein, *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 1197.

(2) H. M. Walborsky et A. E. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3288.

(3) M. Anteunis et J. Van Schoote, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 72, 1963, p. 787.

(4) H. W. J. Bodewitz, C. Blomberg et F. Bickelhaupt, (*a*) *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 281; (*b*) *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 2003; (*c*) *Tetrahedron*, 1973, 29, p. 719; (*d*) *Tetrahedron*, 1975, 31, p. 1053.

(5) H. M. Walborsky et M. S. Aronoff, *J. Organometal. Chem.*, 51, 1973, p. 31.

(6) R. J. Rogers, H. M. Mitchell, Y. Fujiwara et G. M. Whithesides, *J. Org. Chem.*, 39, 1974, p. 857.

(7) G. R. Buske et W. T. Ford, *J. Org. Chem.*, 41, 1976, p. 1998.

(8) W. Hoek, J. Strating et H. Wynberg, *Rec. Tr. Chim.*, Pays-Bas, 85, 1966, p. 1045.

(9) F. N. Stepanov et V. F. Baklan, *J. Gen. Chem.*, U.S.S.R., 34, 1964, p. 580.

(10) D. R. Rayner, A. J. Gordon et K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, n° 18, 1968, p. 4860.

(11) P. Jolibois, *Comptes rendus*, 155, 1912, p. 213.

(12) Selon certains auteurs ([4b]), ([4c]), ([4d]), ([5]) les complexes du type A et B seraient engendrés par la formation préalable d'un radical anion, résultant du transfert d'un électron du métal à l'halogène ([6]). Pour simplifier le schéma 1 nous n'avons pas représenté cette étape.

(13) Avec le THF le produit Ad-S est l'(Adamantyl-1)-2 tetrahydrofuranne, avec l'oxyde de diéthyle on isole l'(Adamantyl-1)-1 éthoxy éthane.

(14) Il est vraisemblable que le radical anion contribue également à la formation de Mg_s^o.

Laboratoire de Chimie organique physique
de l'Université Paris VII,
associé au C.N.R.S.,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Lactonisation/alkylation de l'acide* [(*chloro*-4 *phényl*)-3 *méthyl*-2 *propénylidène*-2]-2 *propanedioïque*. Note (*) de M[lle] **Sylvie Rebuffat**, MM. **Michel Giraud** et **Darius Molho**, présentée par M. Henri Normant.

La structure de l'acide chloro-5 méthyl-8 *a* oxo-2 tétrahydro-3,3 *a*, 8,8 *a* 2 *H*-indéno [2,1-b] furannecarboxylique-3, résultant d'une double réaction de lactonisation et d'alkylation intramoléculaire, a été attribuée au composé issu du traitement de l'acide [(chloro-4 phényl)-3 méthyl-2 propénylidène-2]-2 propanedioïque par l'acide sulfurique concentré.

The structure: 5-chloro-8 a-methyl-2-oxo-3,3 a, 8,8 a-tetrahydro-2 H-indeno [2,1-*b*] *furan-3 carboxylic acid, was assigned to a compound obtained via intramolecular lactonization and alkylation of* [3-(4-*chlorophenyl*)-2-*methyl-2-propenylidene*]-2-*propanedioic acid, in concentrated sulfuric acid.*

La décarboxylation des acides (aryl-3 méthyl-2 propénylidène-2)-2 propanedioïques *para*substitués : **1** en milieu polaire, neutre ou basique, permet d'accéder à des δ-lactones β, γ-éthyléniques dont l'isomérisation, à l'aide des techniques usuelles, en δ-lactones

α, β-insaturées correspondantes s'est révélée irréalisable [1]. Pour accéder cependant à ce dernier type de lactones auquel se rattachent un certain nombre de lactones naturelles, il pouvait être envisagé de cycliser les diacides précités par l'acide sulfurique concentré à température ambiante [2].

Fig. 1. — (^{1}H) : $CDCl_3$+2 gouttes DMSO (D_6).

Fig. 2. — (^{13}C) : $CDCl_3$.

Spectres de RMN de la lactone **2** [7] [F 148°C, chloroforme [9]].

Appliquée à une série de ces composés (X = H, CH_3, OCH_3, Cl, NO_2), cette méthode [selon le protocole de Ansell et Palmer [3] : acide sulfurique concentré à température ambiante pendant 4 h] n'a conduit à un produit bien défini, unique et aisément isolable, que lorsque le substituant X est un atome de chlore.

Le composé obtenu (Rdt 88 %), de masse 266 ($C_{13}H_{11}Cl\,O_4$) [4], est un acide carboxylique chélaté intramoléculairement [solubilité dans une solution aqueuse de bicarbonate de sodium, réaction au perchlorure de fer positive, pic *m/e* intense à M—44 en spectrométrie de masse [5], bande intense à 1 710 cm^{-1} en infrarouge [6]].

L'existence d'une autre bande $\nu_{C=O}$ à 1 760 cm^{-1} suggère que la chélation est due à la présence d'une fonction ester (γ-lactone) en α. Ces éléments suffisent à éliminer la structure de δ-lactone α, β-éthylénique attendue.

Les données des spectres de RMN (7) (^1H et ^{13}C, *fig.* 1 et 2), jointes aux caractéristiques précédentes, permettent d'attribuer à cette substance la structure **2** ou acide chloro-5 méthyl-8 *a* oxo-2 tétrahydro-3, 3 *a*, 8, 8 *a* 2 *H*-indéno [2,1-*b*] furannecarboxylique-3 (8).

Cette structure a été confirmée par l'étude spectrale approfondie de la lactone **3**, [M = 222, $C_{12}H_{11}ClO_2$ (4), F 107°C (CCl_4) (9)], résultant de la décarboxylation thermique du composé **2** (*fig.* 3).

Fig. 3. — Spectre de RMN (11) (^1H) de la lactone **3** ($CDCl_3$) (7).

La stéréochimie de la lactone **2** se déduit aisément de l'examen de son spectre de RMN (^1H) puisque la valeur de la constante de couplage vicinale entre les protons H_1 et H_2 (3 Hz) implique que ceux-ci soient en position *trans* (10). La jonction entre deux cycles à cinq chaînons étant toujours *cis*, la configuration relative des carbones 3 *a* et 8 *a* est connue également et la stéréochimie de la lactone peut être représentée de la façon suivante :

L'étude de la cyclisation des acides (aryl-3 méthyl-2 propénylidène-2)-2 propanedioïques en présence d'acide sulfurique concentré suscite un certain nombre de remarques. Tout d'abord, il apparaît que la méthode employée ne semble pas être la mieux appropriée puisque seul le dérivé *para*chlorosubstitué se cyclise; il conviendra donc de modifier les conditions (nature ou force de l'agent acide cyclisant, température, durée). D'autre part, la structure du composé obtenu implique l'intervention d'une double cyclisation (lactonisation et alkylation) sans qu'il nous soit présentement possible de préciser l'ordre de ces deux étapes ou d'écarter l'éventualité d'une réaction totalement concertée.

Enfin, l'isolement exclusif d'une γ-lactone est contraire à ce qui a été précédemment décrit dans les cas de lactonisation d'acides diéniques en milieu acide fort (2). Ce résultat ne peut être justifié, comme lors de la cyclisation d'acides monoéthyléniques étudiée par Ansell et Palmer (3), par l'intervention prédominante de facteurs orbitalaires,

Des études complémentaires sont nécessaires pour préciser ces différents points et, à cet égard, l'hypothèse de la formation de la γ-lactone par isomérisation de la δ-lactone attendue doit être examinée en premier lieu.

Les spectres de RMN du ^{13}C ont été aimablement réalisés par le Centre de Spectroscopie de Paris VI, ceux de RMN du ^{1}H par M. Daniel Davoust, qui nous a conseillés lors de leur interprétation, et ceux de spectrométrie de masse par M. Jean-Paul Brouard.

(*) Séance du 8 novembre 1976.

(1) S. Rebuffat, *Thèse Doct. 3e Cycle*, Paris, 1976 (à paraître).

(2) (*a*) F. Korte et H. Machleidt, *Chem. Ber.*, 88, 1955, p. 136; (*b*) F. Korte et D. Scharf, *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 443; (*c*) M. F. Ansell et M. H. Palmer, *Quart. Rev.*, 18, 1964, p. 211.

(3) M. F. Ansell et M. H. Palmer, *J. chem. Soc.*, 1963, p. 2640.

(4) Tous les composés cités ont des micro-analyses en accord avec les valeurs calculées pour les formules proposées.

(5) Les spectres de masse ont été réalisés à l'aide d'un spectrographe « Thomson Houston THN 208 », selon le mode d'introduction directe et sous une énergie d'ionisation de 70 eV.

(6) Les spectres infrarouges ont été effectués sur le spectrographe « Perkin-Elmer 157 G » (en pastilles de KBr).

(7) Les spectres de RMN ont été effectués sur les appareils « Varian A 60 » (^{1}H) et « PS 100 Jeol » (^{13}C) : les déplacements chimiques sont exprimés en δ (10^{-6}) et les constantes de couplage en Hertz (± 0,2 Hz). Référence interne : TMS.

(8) Un seul composé de ce type est actuellement connu : L. K. Dalton et B. C. Elmes, *Austral. J. Chem.*, 25, 1972, p. 2261.

(9) Les points de fusion, non corrigés, ont été déterminés au microscope à platine chauffante « Kofler ».

(10) L. M. Jackmann et S. Sternhell, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, V, 2 nd, 1972, chap. 4-2.

(11) Le massif complexe (de 2,40 à $3,70.10^{-6}$) constitué par les protons H_1, $H_{1'}$, H_2, H_3 et H_4 a été simplifié par addition d'un chélate de lanthanide ($Pr(fod)_3$). Dans ces conditions, les signaux des protons H_1, $H_{1'}$ et H_2 constituent un système ABX qui permet de calculer les différentes constantes de couplage : $J_{H_1H_{1'}} = 18$ Hz, $J_{H_1H_2} = 9$ Hz et $J_{H_{1'}H_2} = 1,5$ Hz.

Laboratoire de Chimie appliquée
aux corps organisés,
Muséum national d'Histoire naturelle,
63, rue Buffon,
75005 Paris.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de préparation des bases de Mannich des nitroalcanes. Variante de la réaction de Nef appliquée à la synthèse de cétones et β-dicétones.* Note (*) de **Michel Lagrenée,** présentée par M. Henri Normant.

Les dérivés nitrés sont salifiés par les amines secondaires. Les sels obtenus sont décomposés par les acides minéraux pour donner des cétones. L'application de cette réaction aux dinitroalcanes fournit les dicétones correspondantes. Les dérivés β-dinitrés sont synthétisés par l'intermédiaire des bases de Mannich des nitroalcanes. Ces composés sont préparés quantitativement en opérant en milieu anhydre.

A mixture of nitroalkane and secondary amine gives the ammonium salt of the aci-form which is decomposed by strong acids with formation of ketones; β-dinitroalkanes can be converted into the corresponding β-diketones. The preparation of these nitro compounds is carried out in two steps : the condensation of paraformaldehyde and a secondary amine with the active hydrogen atom of a nitroalkane affords the Mannich base in nearly quantitative yield; this product reacts with the nitroalkanes to give the β-dinitroalkanes.

Lorsqu'un dérivé nitré est mis en contact avec un excès d'une solution aqueuse d'amine, le milieu devient homogène après un temps d'agitation qui est fonction du nitroalcane. L'hydrolyse du sel d'ammonium ainsi obtenu, par une solution aqueuse d'HCl 3 N, fournit la cétone correspondante avec des rendements égaux ou supérieurs à ceux de la réaction de Nef [1] classique (schéma 1) :

$$2\ \begin{matrix}R\\ R'\end{matrix}\!\!>CH-NO_2+2\,H-N(CH_3)_2 \rightarrow 2\ \begin{matrix}R\\ R'\end{matrix}\!\!>C=N\begin{matrix}O^{\ominus}\\ O\end{matrix}\quad H_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2$$

$$\xrightarrow[-15^{\circ}]{HCl\ 3N} 2\ \begin{matrix}R\\ R'\end{matrix}\!\!>C=O+N_2O+H_2O+2\,H_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2Cl^{\ominus}$$

Schéma 1

Les bases de Mannich des dérivés nitrés sont des composés connus [2]. Leur méthode de préparation est améliorée en effectuant la réaction de condensation en milieu anhydre : en effet, un mélange équimolaire de nitroalcane, de formol sous forme de polyoxyméthylène et d'une solution benzénique de diméthylamine, réagit exothermiquement pour fournir les diméthylamino-1 nitro-2 alcanes. Ces produits sont condensés sur les nitroalcanes selon la technique de Snyder [3] pour obtenir des dinitroalcanes qui, réagissant dans les conditions de la variante de la réaction de Nef précédemment décrite, fournissent les β-dicétones (schéma 2) :

$$R-CH_2-NO_2+CH_2=O+H-N(CH_3)_2$$

$$\rightarrow R-\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-N(CH_3)_2 \xrightarrow{R-CH_2-NO_2} R-\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}-R$$

$$\xrightarrow{H-N(CH_3)_2} R-\underset{\displaystyle NO_2^{\ominus}}{\underset{\|}{C}}-CH_2-\underset{\displaystyle NO_2^{\ominus}}{\underset{\|}{C}}-R,\ 2\,H_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2 \xrightarrow[-15^{\circ}]{HCl\ 3N} R-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_2-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-R$$

Schéma 2

En utilisant la réaction de Nef classique (3), Snyder et coll. n'avaient décelé que des traces de composés dicarbonylés. Cette réaction constitue donc une nouvelle méthode de préparation des β-dicétones.

SYNTHÈSE DES BASES DE MANNICH DES NITROALCANES. — Un mélange équimolaire de nitroalcane, de polyoxyméthylène et d'une solution benzénique de diméthylamine environ 7 N est placé dans un ballon surmonté d'une colonne Crismer munie d'un réfrigérant ascendant. Le milieu réactionnel s'échauffe spontanément. On laisse refluer le solvant en refroidissant si nécessaire, pour calmer la réaction. Le mélange, revenu à température ambiante, est séché sur K_2CO_3. Après évaporation du benzène, le produit de condensation est distillé sous pression réduite si sa stabilité thermique le permet.

Diméthylamino-1 méthyl-2 nitro-2 propane : Rdt 95 %.

Diméthylamino-1 nitro-2 butane : Rdt 88 %.

Diméthylamino-1 (α-tétrahydropyrannyl)-2 nitro-2 éthane : à partir de l'(α-tétrahydropyrannyl) nitrométhane (4). Ce produit se décompose par distillation sous pression réduite.

RMN (CCl_4, $\delta.10^6$/TMS) : 1 à 2,1 (m, 6 H, $-CH_2-$); 2,2 (s, 6 H, $N(CH_3)_2$); 2,2 à 3,15 (m, CH_2N); 3 à 4,15 (m, CH_2OCH); 4,3 à 4,75 (m, 1 H, $CHNO_2$).

RÉACTION DE NEF. — Le nitroalcane (0,1 mole) est agité avec un excès d'une solution aqueuse de diméthylamine à 40 % jusqu'à dissolution complète. Le mélange limpide obtenu est versé dans 200 cm^3 d'acide chlorhydrique 3 N refroidi à $-15°$. On sature la phase aqueuse avec NaCl puis on extrait avec deux fois 50 cm^3 d'éther, sèche sur un mélange de sulfate de magnésium et de carbonate de potassium anhydre jusqu'à disparition de la coloration bleue. Le produit obtenu est distillé sous pression réduite après départ de l'éther.

(α-tétrahydropyrannyl) méthyl cétone : à partir de l'α-tétrahydropyrannyl-1 nitro-1 éthane (5), Rdt 65 %.

(α-tétrahydropyrannyl) éthyl cétone : à partir de l'(α-tétrahydropyrannyl)-1 nitro-1 propane (6), Rdt 55 %; $É_{11}$ 75°; n_D^{23} 1,4443; d_4^{23} 0,983. Dinitro-2.4 phénylhydrazone : F 157°.

Heptane dione-3.5 : à partir du dinitro-3.5 heptane, Rdt 39 %; $É_9$ 63°; n_D^{23} 1,4478.

RMN (CCl_4, $\delta.10^6$/TMS) : 1,22 et 1,26 (deux triplets, 6 H, CH_3CH_2, J = 7, 5 Hz); 2,59 et 2,71 (deux quadruplets, 4 H, CH_2CH_3, J = 7,5 Hz); 3,75 (s, 0,06 H, $COCH_2CO$); 5,86 (s, 0,97 H, COCH=). Le pourcentage de forme énolique est d'environ 97 %.

(*) Séance du 29 novembre 1976.

(1) J. U. NEF, *Ann. Chem.*, 280, 1894, p. 274.
(2) J. JOHNSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 12.
(3) H. R. SNYDER et W. E. HAMLIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 5082.
(4) J. COLONGE et P. CORBET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 283.
(5) J. COLONGE, G. DESCOTES et C. PAILLOUX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2610.
(6) C. GLACET, M. LAGRENÉE et G. ADRIAN, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 685.

Laboratoire de Chimie organique I,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B.P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la structure des solutés chiraux sur l'hélicité induite dans un solvant nématique.* Note (*) de **Jean-Pierre Berthault, Jean Billard** et **Jean Jacques,** présentée par M. Jean Laval.

On décrit un dispositif simple de mesure de *pouvoir torsadant* d'une molécule chirale dissoute dans un solvant nématique. Dans la série homologue des acides (naphtoxy-2) acétiques α substitués par des radicaux C_nH_{2n+1}, le pouvoir torsadant augmente avec n ($n \leq 4$) mais varie largement avec la nature du solvant.

A simple attachment for measurement of the twisting power of a chiral compound dissolved in a nematic solvent is described. In the homologous series of 2-naphtoxy α-substituted acetic acids by C_nH_{2n+1} *radicals, the twisting power increases with n* ($n \leq 4$) *but varies widely depending on the solvent.*

Lorsqu'on dissout une substance chirale dans un solvant nématique, la solution obtenue devient cholestérique et présente une structure uniformément torsadée ([1]).

Diverses observations antérieures faites en particulier dans notre groupe ([2]) ont montré que le pas de torsion induit par la molécule chirale, mesuré directement ou par le pouvoir rotatoire apparent de la solution mésomorphe en couche très mince, paraît dépendre de la géométrie dans l'espace du soluté, sans, pour autant, avoir de relation avec la valeur de son pouvoir rotatoire « classique ». C'est ainsi que des molécules de forme extérieure quasi sphérique, comme le camphre, ne nous ont pas paru, dans certaines conditions, faire « tourner » des nématiques que d'autres molécules transforment nettement en cholestériques ([3]).

Nous rapportons, dans cette Note, les premiers résultats d'une recherche portant sur la mise au point d'un procédé simple pour mesurer le pas de torsion d'un cholestérique et sur les relations quantitatives entre cette hélicité observée et les variations de la structure moléculaire des solvants et des solutés.

Notre dispositif de mesure est le suivant :

Entre deux lames de verre de 20 mm de long et de 5 mm de large, on dispose, à l'une des extrémités, une cale de verre d'épaisseur connue (environ 40 μm), créant ainsi un réservoir en forme de coin. Pour orienter les phases mésomorphes qu'on y introduira, les lames soigneusement polies ont été frottées sur un papier filtre dans le sens de la longueur ([4]). Elles sont posées sur un support en « plexiglas » et fixées par une bride de serrage.

L'ensemble est placé sur la platine d'un microscope polarisant éclairé sous l'incidence normale en lumière monochromatique polarisée : les franges d'égale épaisseur permettent de contrôler la géométrie du coin.

On remplit cette cuve avec le cholestérique à observer : les cloisons de Grandjean-Cano [([5])-([6])] apparaissent. Il suffit de mesurer leur écartement a (connaissant par ailleurs l'angle α du coin) pour déterminer le pas de l'hélice du cholestérique, donné par la formule $P = 2\,a \sin \alpha$ [([6])-([7])].

L'observation de la préparation en lumière monochromatique ($\lambda = 5\,461$ Å) polarisée rectilignement permet de déterminer le sens du pouvoir rotatoire apparent du cholestérique pour cette longueur d'onde. Dans le cas où la longueur d'onde d'inversion est supérieure à λ, si la rotation de l'analyseur, dans le sens des aiguilles d'une montre pour l'observateur qui reçoit la lumière transmise, déplace la zone d'extinction vers les épaisseurs croissantes, le pouvoir rotatoire apparent est droit, donc le cholestérique est dextre ([8]) et le sens de l'enroulement de l'hélice est droit ([9]).

Nos premières mesures ont porté sur l'hélicité induite par une série homologue d'acides (+) (naphtoxy-2) α-alcanoïques de formule générale **1** ([10]) (dont la pureté optique a préalablement été vérifiée par calorimétrie ([11]).

1

Elles ont été effectuées dans deux solvants différents, tous deux nématiques à la température ordinaire. Le premier (*solvant A*) est un mélange (surfondu) de quatre benzoates de phényles de structure générale **2**.

2

Le pourcentage en poids de benzoates substitués est le suivant : $R = C_4H_9COO$, $R' = OC_6H_{13}$: 39,1 %; $R = C_6H_{13}O$, $R' = C_4H_9$: 32,8 %; $R = CH_3O$, $R' = OC_6H_{13}$: 13,1 %; $R = C_6H_{13}O$, $R' = OC_7H_{15}$: 15,0 %.

Ce dernier composé comporte un groupement CN en position 3, ce qui contribue à conférer au mélange une anisotropie diélectrique négative ($\varepsilon_{\perp} > \varepsilon_{\parallel}$) et permet d'orienter la phase mésomorphe dans un champ électrique.

Le second solvant (*solvant B*) est un mélange de deux tolanes de formule **3** ($R = C_5H_{11}$, $R' = OCH_3$: 47 %; $R = C_7H_{15}$, $R = OC_3H_7$: 53 %).

3

Nos résultats qui représentent la moyenne de plusieurs mesures (de 3 à 13) à différentes concentrations (de 1 à 10 %) sont reportés dans le tableau. La concentration τ étant exprimée en gramme de soluté par gramme de solution, le pas de l'hélice mesuré en microns (rotation de 360°), le pouvoir torsadant (μm^{-1}) est calculé d'après la formule $\beta = 1/P\tau$. Dans les limites des concentrations utilisées, β ainsi calculé est indépendant de τ. Nous avons arbitrairement attribué au pouvoir torsadant le signe + pour un cholestérique dextre.

Il ressort de ce tableau que l'effet des divers corps chiraux varie de façon très sensible :

(*a*) avec leur structure : l'allongement de R augmente nettement le pouvoir torsadant. Ce point peut être rapproché des observations de Labes et coll. ([12]) sur des esters d'acides gras du cholestérol : ils ont vérifié (par une méthode différente de la nôtre) que β augmente avec le nombre de carbones de la chaîne en 3;

(*b*) ce pouvoir torsadant varie parallèlement dans les deux solvants de nature différente (tout comme le pouvoir rotatoire peut changer avec la nature d'un solvant ordinaire). Ce comportement des solvants mésomorphes a déjà été constaté sur certains dérivés chiraux du biphényle ([13]).

Cette remarque nous a conduits a réexaminer le cas de certains composés globulaires (comme le camphre et le bornéol) qui, comme nous l'avons signalé antérieurement ([3]), en solutions diluées dans le mélange « Merck » IV ([14]), K 15 ([15]) ou dans le MBBA, ne provoquent pas l'apparition des textures caractéristiques d'une phase cholestérique, alors qu'ils torsadent le 4.4'-bis-*n*-heptyloxyazoxybenzène ([16]).

TABLEAU

Acides (naphtoxy-2) α alcanoïques (1)	R	Pouvoir torsadant mesuré (β) (μm^{-1}) Solvant A	Solvant B	$[\alpha]_D^{25}$ ([10]) Acétone	$CHCl_3$
Acide (+) naphtoxy propionique ...	CH_3	+ 5,8 ± 0,2	+ 3,35 ± 0,15	+ 108,8	62,1
Acide (+) naphtoxy butyrique......	C_2H_5	+ 7,85 ± 0,55	+ 3,85 ± 0,35	+ 97,6	61,6
Acide (+) naphtoxy valérianique....	C_3H_7	+ 10,9 ± 0,8	+ 6,25 ± 0,5	+ 89,2	49,4
Acide (+) naphtoxy caproïque......	C_4H_9	+ 11,35 ± 0,5	+ 7,6 ± 0,6	+ 73,0	37,5

Mesures réalisées à T = 22 ± 1°C.

En fait nous avons pu vérifier que dans les *solvants A et B*, le camphre possède bien un pouvoir torsadant, mais beaucoup plus faible que les acides précédemment étudiés : $\beta = +0{,}93 \pm 0{,}05$ dans le *solvant A* et $0{,}51 \pm 0{,}03$ dans le *solvant B* (avec $6\,\% \leqq \tau \leqq 11\,\%$). En accord avec cette observation quantitative nous avons pu constater que dans les *solvants A et B* l'induction de la phase cholestérique est qualitativement très visible, contrairement à ce qu'on constate dans les solvants mentionnés plus haut.

Nous poursuivons nos mesures dans d'autres séries homologues pour essayer de préciser les facteurs structuraux (géométrie, polarité des divers sites) qui jouent sur la valeur et le sens de l'hélicité mesurés dans divers nématiques chiralisés.

(*) Séance du 29 novembre 1976.

([1]) G. Friedel, *Comptes rendus*, 176, 1923, p. 475.
([2]) M. Goscianski et J. Billard, *Comptes rendus*, 278, série B, 1974, p. 279.
([3]) J. P. Penot, J. Jacques et J. Billard, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 4013.
([4]) H. Zocher et K. Coper, *Z. für Phys. Chem.*, 132, 1928, p. 295; P. Chatelain, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 66, 1943, p. 105.
([5]) F. Grandjean, *Comptes rendus*, 172, 1921, p. 71.
([6]) R. Cano, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 91, 1968, p. 20.
([7]) P. Kassubek et G. Meier, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 8, 1969, p. 305.

([8]) G. Friedel, *Annal. Phys.*, série 9, fasc. 18, 1922, p. 273, 397 et 407.

([9]) P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1974, p. 217.

([10]) A. Fredga et M. Matell, *Arkiv. Kemi*, 3, 1951, p. 429; M. Matell, *Arkiv. Kemi*, 6, 1953, p. 251; M. Matell, *Arkiv. Kemi*, 8, 1955, p. 79.

([11]) C. Fouquey et J. Jacques, *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 4009; C. Fouquey et M. Leclercq, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 5637.

([12]) H. Baessler et M. M. Labes, *J. Chem. Phys.*, 52, 1970, p. 631; K. Ko, I. Teucher et M. M. Labes, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 22, 1973, p. 203.

([13]) C. Mioskowski, J. Bourguignon, S. Candau et G. Solladie, *Chem. Phys. Letters*, 38, 1976, p. 456.

([14]) « Merck », Licristal nematische Phase IV : eutectique des deux *p*-méthoxy *p'*-butyl azoxybenzènes isomères.

([15]) *p*-cyano *p'*-pentylbiphényle (produit « BDH Chemicals Ltd »).

([16]) W. Z. Urbach et J. Billard, *Comptes rendus*, 274, série B, 1972, p. 1287.

Laboratoires de Chimie organique
des Hormones et de Physique
de la Matière-Condensée,
Collège de France,
11, *place Marcelin-Berthelot,*
75231 *Paris Cedex* 05.

PHYSICOCHIMIE MOLÉCULAIRE. — *Effets volumiques résultant de l'interaction entre ions ou groupes électriquement chargés et solutés ou groupes hydrophobes en solution aqueuse. Protonation des ions n-alkylcarboxylates et des n-alkylamines.* Note (*) de **Raoul Zana**, transmise par M. Adolphe Pacault.

L'augmentation du changement de volume associé à la protonation des *n*-alkylamines et des ions *n*-alkylcarboxylates avec la longueur de la chaîne alkyle, est expliquée à l'aide du concept de cosphère de Gurney et en invoquant l'effet de déstabilisation de la structure du solvant contenu dans ces cosphères, lors du recouvrement des cosphères de deux solutés.

The increase of the volume change upon protonation of n-alkylamines and n-alkylcarboxylate ions with the alkyl chain length is explained in terms of Gurney's cosphere concept and on the basis of a destabilization of the structure of the solvent molecules within the cospheres when two cospheres overlap.

Un nombre important d'effets volumiques se produisant dans les solutions comportant des ions ou groupes chargés et des solutés ou groupes hydrophobes, telles les solutions d'ions moléculaires organiques (alkylcarboxylate et alkylammonium) et les solutions d'objets plus complexes : micelles d'amphiphiles ioniques, polyelectrolytes et protéines ont été décrits dans la littérature. Ces effets, qu'il est inutile de citer à ce stade de notre communication, n'ont reçu qu'une explication fragmentaire ou sont encore inexpliqués. Nous proposons dans cette Note et celle qui lui fait suite de donner à l'ensemble des effets concernés une explication commune basée sur le concept de cosphère ([1]). Rappelons que la cosphère d'une molécule de soluté est la région entourant cette molécule et dans laquelle les propriétés du solvant sont modifiées par la présence du soluté. L'étendue de la cosphère dépend de la propriété considérée. Dans le cas d'effets volumiques on peut considérer que la cosphère est limitée à la première ou aux deux premières couches de molécules d'eau entourant le soluté ([2]). En outre, les interactions mutuelles liées au recouvrement des cosphères de différentes molécules ou parties de molécules de soluté se traduisent en général par une destructuration du solvant contenu dans les cosphères ([3]).

Dans cette communication nous nous attacherons à l'interprétation de l'augmentation du changement de volume ΔV_H qui accompagne la réaction de protonation des ions alkylcarboxylates et des alkylamines, avec la longueur de la chaîne alkyle ([4]), en termes d'interactions entre cosphères.

Une autre approche plus générale de ces effets en termes de potentiel chimique est vraisemblablement possible ([5]). La dérivée du potentiel chimique par rapport à la pression représente en effet un volume. Toutefois, pour l'interprétation qualitative ou semi-quantitative des effets observés, à laquelle nous désirons parvenir dans cette note, l'approche modélistique, basée sur le concept de cosphère, est plus aisée.

CONSIDÉRATIONS SUR L'AUGMENTATION DU CHANGEMENT DE VOLUME ASSOCIÉ A LA RÉACTION DE PROTONATION DES IONS ALKYLCARBOXYLATES, AVEC LA LONGUEUR DE LA CHAINE ALKYLE. — Cette réaction peut être écrite sous la forme :

$$(1)\ RCO_2^- + H^+ \xrightarrow{\Delta V_H(RCO_2^-)} RCO_2H\ (2) \qquad \text{via } (v):\ RCO_2^- + H^+ \searrow RCO_2 + H \nearrow RCO_2H \qquad (1)$$

où R est un groupe n-alkyle $C_m H_{2m+1}$. L'état (v) est un état virtuel dans lequel les espèces réagissantes sont électriquement neutres. L'utilisation des volumes molaires partiels à dilution infinie ($\overline{V}^0$) des différentes espèces conduit à

$$(2) \qquad \Delta V_H(RCO_2^-) = -\overline{V}^0(H^+) + [\overline{V}^0(RCO_2H) - \overline{V}^0(RCO_2)] + \delta(RCO_2^-).$$

$\overline{V}^0(RCO_2H)$ représente le volume molaire partiel à dilution infinie de l'acide carboxylique non ionisé RCO_2H. Cet acide est évidemment ionisé à dilution infinie. Néanmoins, $\overline{V}^0(RCO_2H)$ peut être aisément déterminé par extrapolation à concentration nulle des valeurs des volumes apparents corrigées de l'ionisation de l'acide, après détermination préalable du pKa de l'acide et de $\Delta V^0(RCO_2^-)$. Dans l'équation 2, la quantité $\delta(RCO_2^-) = \overline{V}^0(RCO_2) - \overline{V}^0(RCO_2^-)$ représente la contribution au changement de volume due à l'apparition de la charge électrique sur le groupe carboxyle. La variation de $\Delta V_H(RCO_2^-)$ avec R est pour l'essentiel contenue dans ce terme. En effet, la quantité entre crochets est un incrément purement géométrique, associé à l'addition d'un atome d'hydrogène sur un oxygène, qui est indépendant des caractéristiques du groupe alkyle R. La comparaison des volumes molaires partiels d'alcools et des cétones qui leur correspondent ainsi que des calculs basés sur les rayons de Van der Waals des différents atomes et les distances et angles de liaisons interatomiques conduisent ([6]) pour ce terme à une valeur de 1,5 ± 0,5 cm³/mole. Enfin, on sait ([7]) que $\overline{V}^0(H^+) = -5{,}4 \pm 0{,}5$ cm³/mole. L'insertion de ces valeurs dans l'équation 2 appliquée au cas de l'ion formiate (R ≡ H) pour lequel : $\Delta V_H(HCO_2^-) = 8{,}4 \pm 0{,}1$ cm³/mole ([4a]) conduit à $\delta(HCO_2^-) = 1{,}5 \pm 1$ cm³/mole. Cette valeur représente la contribution de l'électrostriction du groupe carboxylate à la quantité $\Delta V_H(HCO_2^-)$.

Considérons maintenant les ions alkylcarboxylates. Le recouvrement des cosphères des groupe alkyle et carboxylate donne lieu à une destructuration partielle du solvant contenu dans ces cosphères ([3]). Il en résulte donc une sorte de « fusion » de l'eau structurée constituant la partie de la cosphère du groupe alkyle proche du groupe carboxylate accompagnée d'un changement de volume négatif et une diminution de l'électrostriction de l'ion carboxylate qui se traduit par un changement de volume positif ([8]). Toutefois ce dernier effet est faible car il ne représente qu'une fraction (environ 30 %) de $\delta(HCO_2^-)$ qui est lui-même petit. Par conséquent on peut en première approximation, attribuer les variations de $\Delta V_H(RCO_2^-)$ à l'effet de fusion (en fait, lors de la protonation, on assiste à une restructuration de l'eau entourant le groupe alkyle). On peut donc écrire :

$$(3) \qquad \Delta V_H(RCO_2^-) = \Delta V_H(HCO_2^-) - \text{effet de fusion}.$$

Les valeurs de $\Delta V_H(RCO_2^-)$ ont été mesurées ([4a]) pour $m = 0$ à $m = 5$. Les résultats indiquent que l'effet de fusion disparaît au delà de $m = 3$. La différence $\Delta V_H(CH_3CO_2^-) - \Delta H_H(HCO_2^-)$ corrigée de la réduction d'électrostriction due au groupe méthyle, soit 3,5 cm³/mole au total ([6]), donne une valeur minimale ([9]) de l'incrément de volume associée à la fusion de l'eau autour d'un groupe méthyle. Ceci constitue à notre connaissance la première évaluation de cette quantité.

Considérations sur l'augmentation du ΔV_H de protonation des N-alkylamines, avec la longueur de la chaine alkyle. — Cette réaction s'écrit :

$$(4) \qquad RNH_2 + H^+ \xrightarrow{\Delta V_H(RNH_2)} RNH_3^+.$$

L'utilisation des volumes molaires partiels et l'introduction de l'espèce virtuelle non chargée RNH_3 conduit ici à

$$(5) \qquad \Delta V_H(RNH_2) = -\overline{V^0}(H^+) + [\overline{V^0}(RNH_3) - \overline{V^0}(RNH_2)] - \delta(RNH_3^+).$$

Cette expression est similaire à l'équation (2) mais la quantité

$$\delta(RNH_3^+) = \overline{V^0}(RNH_3) - \overline{V^0}(RNH_3^+)$$

y est affectée d'un signe négatif alors que $\delta(RCO_2^-)$ est affecté d'un signe positif. Si la situation avait été analogue à celle prévalant pour les ions RCO_2^-, $\Delta V_H(RNH_2)$ aurait dû diminuer pour des chaînes alkyle de longueurs croissantes, au lieu de croître ([4 b]). Pour expliquer cette augmentation, considérons d'abord le cas de NH_3 ($m = 0$) pour lequel $\Delta V_H(NH_3) = -7 \pm 0,1$ cm^3/mole ([4 b]). On obtient facilement : $\delta(NH_4^+) = 13,9 \pm 1$ cm^3/mole, valeur presque dix fois supérieure à $\delta(HCO_2^-)$. On conçoit dès lors que la réduction d'électrostriction ([8]), pratiquement négligeable dans le cas des ions RCO_2^-, joue ici un rôle très important. En fait, comme le montrent les calculs approchés qui suivent, cet effet va l'emporter sur l'effet de fusion et entraîner en une croissance de $\Delta V_H(RNH_2)$ avec m. Considérons pour cela la méthylamine. Le groupe méthyle « couvre » environ 35 % de la surface de l'azote chargé, qui devient ainsi inaccessible au solvant. En première approximation la réduction d'électrostriction sera donc : $0,35.\delta(NH_4^+) = 4,9$ cm^3/mole. Cette valeur est plus grande que celle de l'effet de fusion pour un groupe méthyle, soit 3,5 cm^3/mole, si l'on admet que cet effet est à peu près le même pour les groupes NH_3^+ et CO_2^-. On a donc ainsi :

$$\Delta V_H(CH_3NH_2) = \Delta V_H(NH_3) + 4,9 - 3,5 = -5,6\,\text{cm}^3/\text{mole}.$$

L'excellent accord entre cette valeur « calculée » et celle déterminée expérimentalement [$-5,6$ cm^3/mole ([4 b])] est peut être fortuit. En effet les calculs ne rendent pas compte de façon aussi satisfaisante de la faible croissance de $\Delta V_H(RNH_3)$ au-delà de la méthylamine ($m > 1$) ([10]). Il n'en reste pas moins que les effets antagonistes invoqués : réduction d'électrostriction et « fusion de l'eau structurée » permettent l'interprétation semi-quantitative du ΔV_H des n-alkylamines.

Dans une prochaine publication nous donnerons l'interprétation de divers effets volumiques observés dans les solutions d'ions moléculaires organiques, de polyélectrolytes, de micelles et de protéines.

(*) Séance du 8 novembre 1976.

([1]) R. Gurney, *Ionic Processes in Solution*, Dover Publ. Inc., New York, 1962.

([2]) R. Zana et E. Yeager, *L'eau et les Systèmes Biologiques*, (*Colloque International du C.N.R.S.*, n° 246, Éditions du C.N.R.S., 1976, p. 155).

([3]) H. L. Krishnan et C. V. Friedman, *Water, A Comprehensive Treatise*, 3, chap. 1, F. Franks, éd., Plenum Press., New York, 1973.

([4]) (*a*) E. King, *J. Phys. Chem.*, 73, 1969, p. 1220; H. Hoiland, *J.C.S. Farad. Trans.*, 1, 70, 1974, p. 1180; (*b*) S. Cabani, G. Conti et L. Lepori, *J. Phys. Chem.*, 78, 1974, p. 1030.

([5]) A. Pacault, communication privée.

([6]) R. Zana, manuscrit soumis pour publication.

([7]) R. Zana et E. Yeager, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 521; F. Millero, *Chem. Rev.*, 71, 1971, p. 147.

([8]) Il est possible de donner une interprétation moléculaire à ces deux effets. L'effet de « fusion » correspond à une désorientation des dipoles des molécules d'eau situées au contact du groupe alkyle sous l'action du champ électrique de l'ion carboxylate ou ammonium. On sait en effet qu'autour d'un groupe hydrophobe les molécules d'eau tournent leurs atomes d'hydrogène vers le milieu de la solution tandis que l'atome d'oxygène pointe vers le groupe alkyle (H. Hertz et W. Wen, *Z. Phys. Chem. N.F.*, 93, 1974, p. 313). En ce qui concerne la réduction d'électrostriction elle peut être interprétée comme un effet stérique : le groupe alkyle empêche dans une certaine région de l'espace les molécules d'eau d'approcher le groupe carboxylate ou ammonium, et ainsi d'être soumises à un champ électrique intense qui leur ferait adopter un empilement plus compact.

([9]) Il n'est en effet pas certain que le champ électrique du groupe CO_2^- provoque une fusion totale de l'eau structurée autour du groupe méthyle qui lui est adjacent.

([10]) Il semblerait que la réduction d'électrostriction pour $R = C_2H_5$, et C_3H_7 soit plus importante que celle calculée sur la base de la fraction de surface non accessible aux molécules d'eau.

C.N.R.S.,
Centre de Recherches
sur les Macromolécules,
6, *rue Boussingault,*
67083 *Strasbourg Cedex.*

CATALYSE. — *Interaction de l'hydrogène, du monoxyde de carbone et des catalyseurs* Ni/SiO_2 *de* 300 à 400 K. Note (*) de **Guy-Antonin Martin, Jean-Alain Dalmon** et **Michel Primet,** présentée par M. Paul Laffitte.

L'interaction de CO et H_2 avec des catalyseurs de nickel déposé sur silice a été suivie, au voisinage de la température ambiante, par méthodes magnétiques et par spectrométrie infrarouge. Une faible interaction électronique en phase adsorbée se manifeste, mais le mode de liaison de CO ou H_2 est le même que ces gaz soient adsorbés sur une surface nue ou en partie précouverte par l'autre partenaire de la réaction. L'hypothèse d'un intermédiaire hydroxycarbonique est en particulier rejetée.

Carbon monoxide and hydrogen interactions on silica supported nickel catalysts have been studied by means of magnetic methods and infrared spectroscopy. A weak electronic interaction was detected at room temperature between CO and H_2, *but the modes of adsorption were very similar whether the reactants were adsorbed on a bare surface or on nickel partly precovered with the other reactant. This interaction cannot be explained in terms of the formation of hydroxycarbene complexes* $=C\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown H\end{smallmatrix}$; *thus the formation of a such species can be ruled out.*

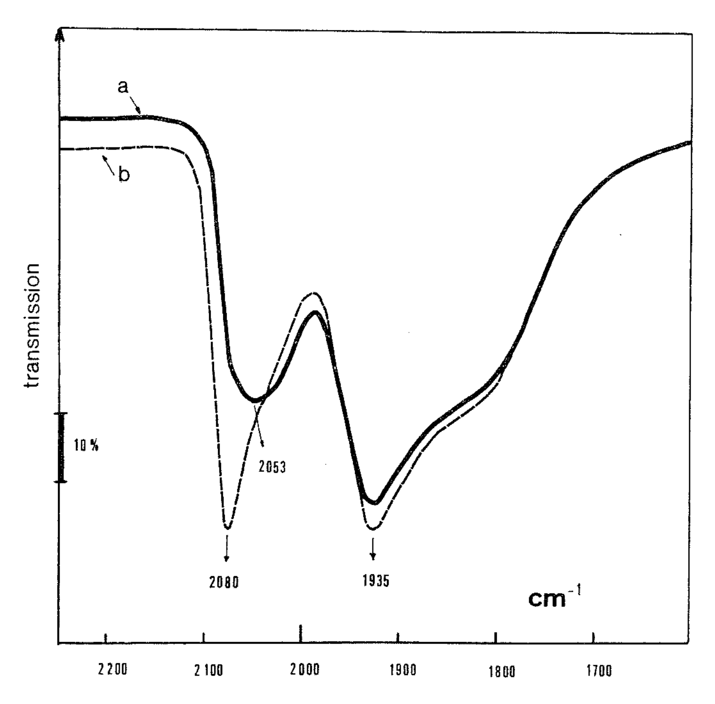
Le nickel métallique est un bon catalyseur de la réaction d'hydrogénation du monoxyde de carbone en méthane (réaction de méthanation). De ce fait, de nombreuses études [(1), (2), (3)] ont été consacrées à l'interaction de CO et de H_2 avec le nickel dans le but, en particulier, de mettre en évidence d'éventuels complexes superficiels susceptibles d'être considérés comme des intermédiaires dans la réaction de méthanation. Dans un certain nombre d'expériences (4), la formation d'un complexe hydroxycarbénique $=C\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$ a été postulée. Toutefois, aucune phase superficielle correspondant à une telle structure n'a pu être détectée par spectrométrie infrarouge (5) jusqu'à 450 K, température à laquelle le méthane apparaît dans la phase gazeuse. D'autres expériences effectuées sur des monocristaux de nickel (3) ont confirmé que l'interaction entre CO et H_2 devait être faible au-dessous de 400 K. Enfin, des travaux récents supposent que la réaction de méthanation procède en deux étapes : dissociation de la molécule CO et hydrogénation du carbone de surface [(6), (7)].

Le but de la présente Note est de présenter quelques résultats préliminaires obtenus sur ce système par spectrométrie infrarouge et méthodes magnétiques.

Les techniques expérimentales ont été décrites dans des articles précédents [(8), (9)] ainsi que la préparation et la morphologie du catalyseur Ni/SiO_2. Rappelons qu'il s'agit d'une masse de contact constituée de 15 p. cent en poids de nickel totalement réduit à l'état métallique sous forme de grains de diamètre 6 nm et dispersés sur une silice de type « Aérosil (Degussa) ».

Après réduction sous un courant d'hydrogène à 920 K, l'échantillon est traité sous vide à 670 K et le monoxyde de carbone est introduit par incréments successifs sur le catalyseur maintenu à température ambiante. L'évolution des spectres infrarouges en fonction de la quantité de CO adsorbée montre que le rapport des concentrations des formes linéaires ($\nu_{CO} > 2\,000\ cm^{-1}$) et multiliées ($\nu_{CO} < 2\,000\ cm^{-1}$) est relativement indépendant du taux de recouvrement du métal par le monoxyde de carbone. L'introduction d'hydrogène ou de deutérium, à température ambiante, ne modifie ni le spectre infrarouge attribué aux

espèces multiliées, ni le rapport de concentrations des formes linéaires et multiliées. Par contre, le spectre dû aux formes linéaires est sensiblement modifié : il se développe une bande haute fréquence (2 080 cm^{-1}) (*fig.*) qui augmente avec la quantité adsorbée d'hydrogène ou de deutérium et qui disparaît pratiquement du spectre si l'échantillon est traité sous vide à 300 K pendant 1 h.



Spectres infrarouges obtenus lors de l'interaction de CO et H_2 à 300 K avec Ni/SiO_2 : (*a*), 15 ml T.P.N. de monoxyde de carbone adsorbé par gramme de nickel; (*b*), solide précédent placé sous une pression d'hydrogène de 100 Torr.

Les modifications à température ambiante du spectre infrarouge ne peuvent pas s'expliquer en termes de formation d'une espèce du type $=C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown H\end{matrix}$ pour laquelle une disparition des bandes ν_{CO} et la formation de groupes hydroxyle différents de ceux du support devraient être observées. Il semble plus raisonnable d'interpréter ces modifications en termes d'une interaction électronique en phase adsorbée entre H_2 et CO *via* le métal : l'hydrogène se chimisorberait sous une forme $H^{-\delta}$ ([10]) et perturberait la vibration ν_{CO} du monoxyde de carbone lié au métal.

Des mesures similaires ont été réalisées en utilisant les méthodes magnétiques qui permettent de caractériser la nature de la liaison gaz-métal. Dans une première série d'expéricences, environ 5 ml T.P.N./g Ni de monoxyde de carbone sont adsorbés à 300 K. Une baisse de l'aimantation à saturation du nickel est observée, sa valeur correspond à $\alpha = 1,1$ magnéton de Bohr (M.B.) par molécule adsorbée de CO. 10 ml T.P.N./g Ni

d'hydrogène sont ensuite adsorbés à la même température sur l'échantillon précédent partiellement couvert par CO. La baisse d'aimantation à saturation correspondant à cette seconde adsorption est $\alpha = 1,4$ M.B. par mole d'hydrogène, valeur très proche de celle observée lors de l'adsorption de l'hydrogène sur une surface nue de nickel ([8]). La pression résiduelle n'excédant pas 10^{-1} Torr, le système obtenu est ensuite chauffé en vase clos jusqu'à une température de 370 K; les mesures magnétiques effectuées à température ambiante n'indiquent aucune modification du système au cours de cette opération. Dans une seconde série de mesures, l'hydrogène est préalablement mis en contact à 300 K avec une surface nue de nickel. L'adsorption ultérieure de CO entraîne une désorption partielle de l'hydrogène, mais la valeur de α correspondant à cette adsorption de CO est égale à 1,1 M.B. par mole de monoxyde de carbone, valeur identique à celle obtenue dans le cas de l'adsorption de CO sur une surface nue. Comme précédemment, le système n'est pas modifié après un traitement thermique jusqu'à 370 K. Les valeurs de α, caractéristiques des espèces adsorbées, sont donc identiques, que CO ou H_2 soit adsorbé sur une surface nue ou en partie précouverte par l'autre partenaire de la réaction de méthanation.

La comparaison des résultats obtenus par les deux techniques montre que l'interaction CO-H_2 est faible de 300 à 400 K et qu'il est possible dans nos conditions expérimentales de rejeter l'hypothèse de la formation d'un intermédiaire hydroxycarbénique.

(*) Séance du 29 novembre 1976.

(1) G. Wedler, H. Papp et G. Schroll, *J. Catalysis*, 38, 1975, p. 153.
(2) J. Lapujoulade, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 73.
(3) H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers et E. E. Latta, *Sixth International Congress on Catalysis*, Londres, 1976, article A 33.
(4) R. J. Farrauto, *J. Catalysis*, 41, 1976, p. 482.
(5) G. Blyholder et L. D. Neff, *J. Catalysis*, 2, 1963, 138.
(6) M. Araki et V. Ponec, *J. Catalysis*, 44, 1976, p. 439.
(7) M. Primet, J.-A. Dalmon et G. A. Martin, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977 (à paraître).
(8) G. A. Martin, N. Ceaphalan, P. de Montgolfier et B. Imelik, *J. Chim. Phys.*, 70, 1973, p. 1422.
(9) J. A. Dalmon, M. Primet, G. A. Martin et B. Imelik, *Surface Science*, 50, 1975, p. 95.
(10) M. Priment et N. Sheppard, *J. Catalysis*, 41, 1976, p. 258.

Institut de Recherches sur la Catalyse,
C.N.R.S.,
79, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69626 *Villeurbanne Cedex.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de l'oxydo-réduction des électrodes de nickel en fonction de leur structure cristalline.* Note (*) de **Lysiane Angély, Guy Bronoël** et **Gilbert Peslerbe**, présentée par M. Georges Champetier.

L'échange entre OH^- et Ni suivant la réaction $2\,OH^- + Ni \rightleftarrows Ni(OH)_2 + 2\,e$ est analysé à partir des courbes de charges potentiostatiques sous azote entre 120 mV/ERH et 300 mV/ERH, à pH 14.

Les courbes sont obtenues en étudiant des électrodes de nickel soit massives, soit élaborées par évaporation sous vide.

On montre que le caractère réversible de cette réaction est très marqué pour les films de nickel obtenus par vaporisation puis recuits à 600 et 400°C. La réversibilité est moins grande pour un film non recuit et le nickel massif est le système le plus irréversible.

Comme pour $Pt/Pt(OH)_2$, il s'agit d'une réaction de transfert électronique comportant un terme d'interaction.

The exchange between OH^- *and* Ni *in the reaction* $2\,OH^- + Ni \rightleftarrows Ni(OH)_2 + 2\,e$ *is studied with the use of the potentiostatic charging curves between* 120 mV/ERH *and* 300 mV/ERH, *at* pH 14.

The curves were obtained with either massive nickel electrodes or constituted by vacuum evaporation electrode.

It is shown that the reversible character of this reaction is very important for the nickel films annealed at 600 *and* 400°C *and less marked for a non annealed film.*

The massive nickel shows less reversible behaviour.

As observed with the Pt/Pt (OH) *system there is an interaction term in the electronic transfer reaction.*

La connaissance des phénomènes impliqués dans les réactions d'oxydo-réduction des électrodes de nickel, notamment dans le domaine relativement cathodique où existe $Ni(OH)_2$, est importante compte tenu de l'intervention de ces processus dans les phénomènes d'inhibition vis-à-vis de la réaction d'oxydation électrocatalytique de l'hydrogène. Indépendamment d'une étude visant à corréler les propriétés électrocatalytiques des nickels avec leur structure cristalline, il a été étudié, en fonction de ces structures, le comportement d'électrodes en ce qui concerne la réversibilité d'une réaction telle que $Ni(OH)_2 + 2\,e \rightleftarrows Ni + 2\,OH^-$. En effet, il conviendra de retenir comme critère de sélection du point de vue des applications, non seulement l'activité maximale vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène mais aussi la reversibilité la plus grande pour les réactions d'oxydations superficielles. En ce qui concerne cette dernière propriété, il s'avère que contrairement aux électrodes constituées de nickel Raney, les nickels obtenus par vaporisation sous vide présentent des propriétés intéressantes. Par ailleurs, il est possible en jouant sur les conditions d'obtention de ces dépôts ou sur les traitements thermiques auxquels il peuvent être soumis, de faire sensiblement varier la structure cristalline de ces électrodes.

Les électrodes qui ont fait l'objet de cette étude ont été obtenues par vaporisation sous vide (10^{-6} Torr) du nickel et condensation sur un substrat, ayant une surface de 1 cm², en carbone vitreux maintenu à une température de 100 ± 2°C. L'épaisseur du dépôt est de l'ordre de 1µ. Les dépôts peuvent être ensuite soumis à des traitements thermiques dont les températures fixées entre 400 et 700°C sont maintenues constantes pendant 2 h. Dans ce travail, on a étudié trois variétés structurales correspondant à :

un échantillon non recuit (A);

un échantillon recuit à 400°C (B);

un échantillon recuit à 600°C (C).

Par ailleurs, à titre de comparaison, il a été également examiné le comportement d'une électrode de nickel massif obtenue par fusion et refroidissement lent (D).

Une étude structurale a été effectuée par micrographie et radiocristallographie X. Les échantillons obtenus par vaporisation sous vide se caractérisent essentiellement par le fait qu'ils sont constitués d'un agrégat de cristallites dont le diamètre moyen est compris entre 27 Å (pour l'échantillon non recuit) et 100 Å (pour l'échantillon recuit à 600°C). La structure est d'autant mieux ordonnée que la température de recuit est plus élevée. Par ailleurs, on décèle outre une variation sensible du paramètre de maille qui est de 3,545 8 Å pour l'échantillon non recuit, l'existence d'une phase hexagonale α dont la concentration, quoique toujours faible, apparaît minimale pour une température de recuit de l'ordre de 500°C. Les orientations préférentielles par rapport au substrat sont peu prononcées. La structure cristalline du nickel massif est évidemment très différente; notamment, les cristallites ont un diamètre de l'ordre de 1 μ et la phase α est absente.

A notre connaissance, il n'existe pas de données publiées concernant les phénomènes d'oxydo-reduction de la surface d'électrodes de nickel obtenues par vaporisation sous vide. Les seules informations concernant ce sujet ont été obtenues sur des nickels massifs et les résultats les plus significatifs ont été publiés par Weininger et Breiter [(1), (2)]. C'est ainsi que notamment par l'exploitation des données tensiodynamiques, il a été montré que dans un domaine de potentiel compris entre 260 mV/ERH et 500 mV/ERH, en solution alcaline, se produisait la réaction

$$Ni + 2\,OH^- \rightleftarrows Ni(OH)_2 + 2\,e.$$

Pour des potentiels plus anodiques cette réaction se caractérise par la formation de deux ou trois couches d'hydroxydes et à partir de E = 1 200 mV/ERH, on observe la formation de NiOOH. Par ailleurs, il a été montré notamment par des travaux effectués sur monocristaux (1) que des étapes lentes de réorganisation structurale de l'hydroxyde intervenaient.

Dans l'étude dont il est donné ici les principaux résultats, on s'est efforcé d'obtenir des informations quantitatives sur la réaction d'oxydo-réduction mettant seulement en jeu $Ni(OH)_2$, notamment dans le domaine le plus cathodique (E < 350 mV/ERH) où la formation d'une monocouche de $Ni(OH)_2$ est probable.

Une première série d'expériences qualitatives permet d'apprécier les différences de comportement présentées par les variétés structurales de nickel qui ont été étudiées. L'électrode immergée dans une solution KOH N, maintenue à 23°C et saturée en H_2 (pression # 1 bar) est soumise pendant 2 mn à une polarisation à un potentiel de 860 mV/ERH. Après coupure de la polarisation, on observe l'évolution du potentiel d'électrode (*fig.* 1). On constate que le potentiel du nickel massif tend vers une valeur stationnaire de l'ordre de 650 mV/ERH. En revanche, les échantillons obtenus par volatilisation sous vide, se caractérisent par un potentiel qui tend vers des valeurs beaucoup plus cathodiques proches du potentiel ERH. Comme nous l'avons montré par ailleurs (3), les échantillons ayant subi un recuit ont une activité électrocatalytique vis-à-vis de l'hydrogène moins grande que l'échantillon (A); on en déduit que l'obtention du potentiel de l'électrode à hydrogène implique non seulement, une activité électrocatalytique notable de l'électrode vis-à-vis de la réaction de dissociation de H_2 (ce qui n'est pas le cas du nickel massif), mais aussi l'aptitude à une réduction totale des hydroxydes existant sur la surface entre 860 et 12 mV/ERH et dont le rôle inhibiteur vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène est bien connu.

Dans une seconde série d'expériences, on s'est efforcé de déterminer les caractéristiques énergétiques de la réaction d'oxydo-réduction du nickel. Pour cela, il a été préalablement nécessaire de déterminer la rugosité superficielle de chaque électrode. Cette mesure a été effectuée par détermination de la capacité différentielle de double couche à un potentiel de E = 120 mV/ERH et avec, pour état de référence, une sphère de nickel de rugosité pratiquement nulle. La méthode de charge potentiostatique a été ensuite utilisée, la quantité d'électricité Q_{ox} correspondant à la formation de $Ni(OH)_2$ étant mesurée, à chaque potentiel, dans un domaine compris entre 120 et 300 mV/ERH par intégration des courbes $i = f(t)$, en supposant que la quantité de $Ni(OH)_2$ existant à E = 120 mV/ERH est négligeable. Pour chaque électrode le nombre n_0 d'atomes de nickel à l'interface étant

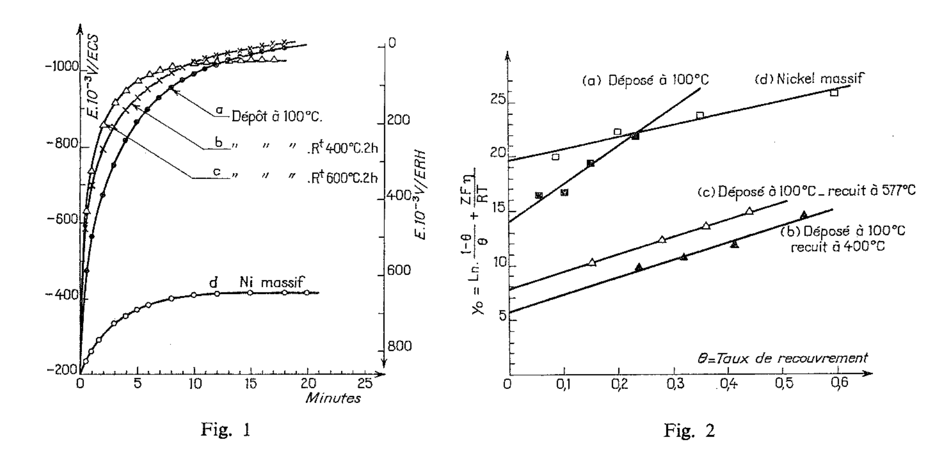


Fig. 1 Fig. 2

calculable, compte tenu de ce que la structure superficielle des électrodes est connue, on en déduit $Q_{ox}^{max} = ZF\, n_0/\mathcal{N}$. Du quotient Q_{ox}/Q_{ox}^{max}, on tire le degré de recouvrement θ en $Ni(OH)_2$.

Dans l'hypothèse d'une réaction simple de transfert, les données expérimentales doivent satisfaire à la relation

$$\mathrm{Log}\frac{1-\theta}{\theta} = -\frac{\mathrm{ZFE}}{\mathrm{RT}} + \mathrm{Cte}.$$

On constate que les droites Log $[(1-\theta)/\theta] = f(\mathrm{E})$ qui peuvent être tracées ne présentent pas la pente prévue de ZF/RT. Nous avons donc été conduit à vérifier l'hypothèse d'une réaction de transfert comportant un terme d'interaction.

Dans ces conditions, on doit vérifier une relation du type

$$\mathrm{Log}\frac{1-\theta}{\theta} + \frac{\mathrm{ZFE}}{\mathrm{RT}} = \mathrm{Cte} + \gamma\theta,$$

où γ est le coefficient global d'interaction. Cette relation est vérifiée (*fig.* 2) et ainsi, il apparaît que le mécanisme global d'oxydo-réduction du nickel est très analogue à celui mis en évidence naguère ([4]) pour la réaction

$$\mathrm{Pt} + \mathrm{H_2O} \rightleftarrows \mathrm{Pt(OH)_2} + 2\,\mathrm{H^+} + 2\,e.$$

Les ordonnées à l'origine des droites visibles (*fig.* 2) sont directement proportionnelles au ΔG de la réaction. On constate alors en écrivant qu'à une constante près $\text{Log}\, y_0 = \Delta G/RT$, que le classement des ΔG, donc l'ordre de réversibilité, est conforme au classement qualitatif donné par l'expérience du retour au potentiel après oxydation (*fig.* 1).

Le nickel massif apparaît comme l'électrode caractérisée par le système le plus irréversible alors que les nickels évaporés sous vide, et particulièrement ceux ayant subi un recuit, donnent l'oxydo-réduction la plus réversible.

Cette réversibilité est donc liée à la structure cristalline et les systèmes les plus ordonnés apparaissent comme les plus réversibles. La présence d'un grand nombre d'atomes en position singulière (arêtes et sommets) influe peu sur la réversibilité. En revanche, il semble que l'irréversibilité de cette réaction soit d'autant plus prononcée que le réseau superficiel est plus désordonné, ce qui est le cas des structures où les fautes de positionnement sont nombreuses ou lorsque les couches superficielles sont écrouies.

(*) Séance du 29 novembre 1976.

(1) Y. L. WEININGER et M. W. BREITER, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 484.
(2) J. L. WEININGER et M. W. BREITER, *J. Electrochem. Soc.* 111, 1964, p. 707.
(3) Communication au 27e congrès de l'I.S.E., septembre 1976, Zurich.
(4) E. MOMOT et G. BRONOËL, *J. Chim. Phys.*, 11-12, 1973, p. 1681.

Laboratoire d'Électrolyse du C.N.R.S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Meudon.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Oxydation électrochimique du ferrocène.*

Note (*) de **Myriam Lamache** et **Denise Bauer,** présentée par M. Gaston Charlot.

L'oxydation du ferrocène en ferricinium a été étudiée par polarographie, voltamétrie cyclique et électrolyses à potentiel contrôlé, dans des mélanges eau-méthanol et dans l'acide sulfurique dilué. Dans ces milieux, l'ion ferricinium (Fc^+) bleu, est stable, et la réaction : $Fc \underset{}{\overset{-1e^-}{\rightleftharpoons}} Fc^+$ réversible.

Dans l'acide sulfurique dilué, les polarogrammes montrent deux vagues anodiques, la plus positive est due à l'adsorption du ferrocène à l'électrode.

The oxidation of ferrocene to ferricinium ion has been studied by polarography, cyclic voltammetry and controlled potential electrolyses, in water-methanol mixtures and in dilute sulfuric acid. In both mediums, the blue ferricinium ion (Fc^+) *is stable, and the reaction* $Fc \overset{-1e^-}{\rightleftharpoons} Fc^+$ *reversible.*

In dilute sulfuric acid, polarograms exhibit two anodic waves; the most positive one is due to the adsorption of ferrocene at the electrode.

Le système ferrocène ferricinium servant de référence de potentiel indépendante du solvant, a été étudié dans des milieux divers [(1), (2)].

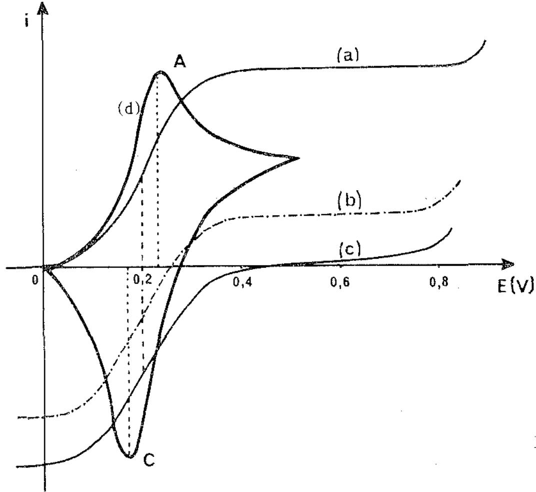


Fig. 1. — Électrolyse d'une solution : Fc 10^{-3} M; $TEAClO_4$ 0, 1 M; 70 % CH_3OH- 30 % H_2SO_4 1 M; *a*, *b*, *c*, polarogrammes sur électrode de platine tournante; *d*, polarogramme sur électrode de platine stationnaire.

Alors que certains auteurs (3) ont démontré la réversibilité du système par analyse des vagues polarographiques et voltamétrie cyclique, d'autres [(4), (5)] ont émis l'hypothèse de l'existence d'une forme dimère partiellement oxydée : Fc_2^+, et attribué la coloration bleue des solutions oxydées de ferrocène à cette même espèce.

Devant ces résultats contradictoires, nous avons repris l'étude de l'oxydation du ferrocène dans les mélanges hydro-alcooliques où Fc est soluble, puis dans l'acide sulfurique dilué.

1. Oxydation électrochimique du ferrocène dans les mélanges hydro-alcooliques. — Le polarogramme d'une solution 10^{-3} M de ferrocène dans un mélange 70 % CH_3OH-30 % H_2SO_4 x M ($0,5 \leq x \leq 5$), contenant du perchlorate de tétraéthylammonium à la concentration 0,1 M, présente sur électrode de platine tournante, une vague

anodique dont la hauteur correspond à l'échange de un électron par molécule de ferrocène. Le potentiel de demi-vague, indépendant du pH, est égal à +0,2 V (par rapport à l'électrode à calomel saturé) (*fig.* 1 *a*). La coloration de la solution est jaune, et son spectre d'absorption continuellement décroissant de 500 à 700 nm (*fig.* 2).

Lors d'une électrolyse à +0,5 V, effectuée sous atmosphère d'azote et sur anode de platine, on observe que la solution bleuit progressivement; son spectre présente alors un maximum à 620 nm. La densité optique à cette longueur d'onde croît linéairement en fonction du nombre de faradays passés (*fig.* 2). Simultanément le polarogramme de la solution évolue : il présente alors une vague cathodique réversible de la précédente, la somme des vagues anodique et cathodique restant constante (*fig.* 1 *b*).

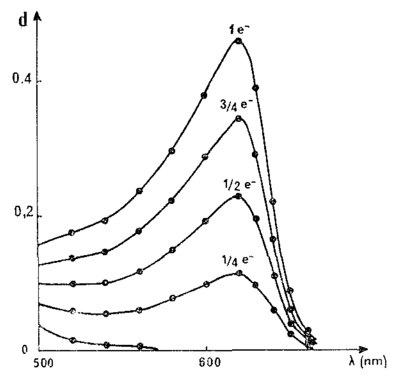


Fig. 2. — Spectres d'absorption en cours d'électrolyse (l = 1 cm).

L'électrolyse s'arrête lorsque un électron par molécule de ferrocène a été consommé; le polarogramme ne présente alors plus qu'une vague cathodique (*fig.* 1 *c*). Le coefficient d'extinction à 620 nm de l'espèce bleue ainsi formée est égal à 460; sa valeur est indépendante de l'acidité de la solution de départ.

Les polarogrammes du ferrocène et de son produit d'oxydation ont été effectués sur électrode stationnaire de platine, en appliquant à l'électrode des balayages cycliques de potentiel : 0V, +1V, 0V. Les courbes présentent, quelle que soit la vitesse de balayage (10^{-2} V.s^{-1} $\leq v \leq$ 1 V.s^{-1}), un pic anodique A et un pic cathodique C, dont les intensités sont égales (*fig.* 1 *d*), et varient en $v^{1/2}$. L'écart de potentiel $E_{pA}-E_{pC}$ est indépendant de v, et égal à 70 mV; la demi-somme $(E_{pA}+E_{pC})/2$ est égale à 0,21 V.

L'ensemble de ces résultats indique, que dans les conditions envisagées, le mécanisme d'oxydation de Fc en Fc^+ ne fait pas intervenir d'étape intermédiaire, et que A et C correspondent à l'échange réversible : $Fc \underset{}{\overset{-1e^-}{\rightleftarrows}} Fc^+$.

II. Oxydation du ferrocène dans l'acide sulfurique dilué. — La solubilité du ferrocène dans H_2SO_4 1 M est voisine de 5.10^{-4} M, celle du sulfate de ferricinium, de l'ordre de 2.10^{-2} M. Nous avons effectué, dans ce milieu, l'électrolyse d'une solution saturée de ferrocène telle que la concentration finale en ion ferricinium soit 5.10^{-3} M, le potentiel imposé étant +0,5 V. L'électrolyse est lente, sa vitesse étant limitée par la vitesse de dissolution du ferrocène. On observe que la solution bleuit. Les spectres pris en cours d'électrolyse — après avoir laissé déposer le ferrocène insoluble — indiquent qu'il se forme une seule espèce, de même spectre qu'en milieu hydro-alcoolique.

Le nombre d'électrons par molécule de ferrocène mis en jeu lors de l'oxydation, a été vérifié par coulométrie; il est, comme précédemment égal à un.

Le polarogramme de la solution oxydée, effectué sur électrode de platine tournante, diffère notablement de celui indiqué sur la figure 1 *c* : il présente en effet deux vagues cathodiques C_1 (+0,45 V) et C_2 (+0,20 V), la seconde étant précédée par un maximum aigu (*fig.* 3 *a*). La somme des hauteurs de C_1 et C_2 est très inférieure à celle que l'on obtiendrait lors de la réduction d'une solution 5.10^{-3} M de Fe^{III} dans le même milieu.

Nous avons effectué les polarogrammes de solutions de concentrations variables de Fc^+ (10^{-4} M $\leqq |Fc^+| \leqq 5.10^{-3}$ M) dans l'acide sulfurique dilué. L'allure des courbes ne dépend pas de la concentration de H_2SO_4, tout au moins quand celle-ci varie de 0,1

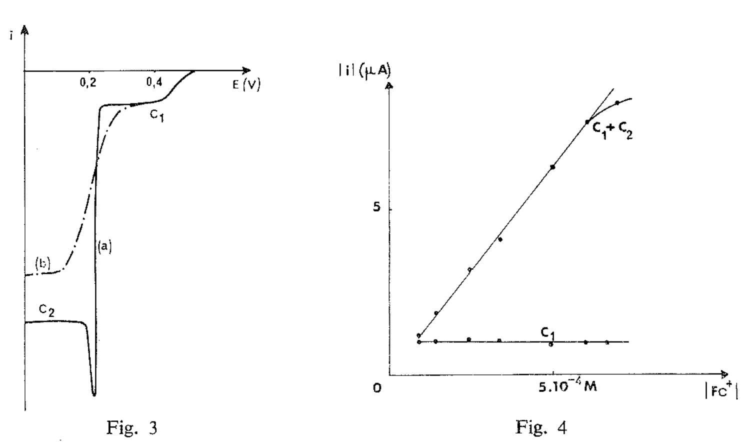


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Polarogrammes sur électrode de platine tournante, dans H_2SO_4 1 M *a*, Fc^+ 5.10^{-3} M; *b*, Fc^+ 5.10^{-4} M.

Fig. 4. — Variations des hauteurs de C_1 et $C_1 + C_2$ en fonction de $|Fc^+|$.

à 1 M. La hauteur de C_1 est indépendante de la concentration de ferricinium. Par ailleurs, les courbes ne présentent pas de maximum polarographique aux faibles concentrations de ferricinium ($|Fc^+| \leqq 6.10^{-4}$ M) (*fig.* 3 *b*); la somme des hauteurs de C_1 et C_2 est alors proportionnelle à la concentration de Fc^+ (*fig.* 4), et représente un électron par ion Fc^+.

Les voltamogrammes obtenus sur électrode stationnaire de platine présentent, aux faibles concentrations de ferricinium ($|Fc^+| \leqq 5.10^{-4}$ M), deux pics cathodiques C_1, C_2, homologues des vagues de même nom; il leur correspond deux pics anodiques réversibles A_1, A_2 (*fig.* 5). Pour une solution 5.10^{-4} M en Fc^+, on observe que les hauteurs de C_1 et A_1 croissent plus rapidement que $v^{1/2}$, ce qui est caractéristique d'un phénomène d'adsorption; tandis que celles de C_2 et A_2 varient sensiblement en $v^{1/2}$ (*fig.* 6). L'influence de la concentration sur la hauteur du pic C_1 est, elle aussi, remarquable : à même vitesse de balayage, i_{pC_1} est sensiblement indépendant de $|Fc^+|$ lorsque $10^{-4}\text{M} < |Fc^+| < 5.10^{-4}$ M alors que i_{pC_2} croît proportionnellement à $|Fc^+|$.

Ces résultats, ainsi que ceux obtenus sur électrode de platine tournante, indiquent que le dédoublement des vagues polarographiques de réduction de Fc^+ en Fc est dû à l'adsorption sur l'électrode, de l'espèce réduite Fc. Au potentiel de C_1, il y a réduction de Fc^+ en Fc adsorbé, tandis que C_2 correspond à la réduction normale de Fc^+ en Fc. C_1 a les

mêmes caractéristiques que la prévague observée par Brdička, lors de la réduction du bleu de méthylène ([6]). Le fait que les pics C_1 et C_2 soient séparés de plus de 200 mV indique que l'on est dans un cas de forte adsorption de l'espèce réduite ([7]). Nous avons observé que le phénomène d'adsorption est sensiblement aussi important sur platine, or ou carbone. Enfin, les déformations des polarogrammes observées aux fortes concentrations de ferricinium ($|Fc^+| > 6.10^{-4}$ M) sont probablement provoquées par la précipitation, sur l'électrode, du ferrocène qui est, comme nous l'avons vu, peu soluble dans ces milieux.

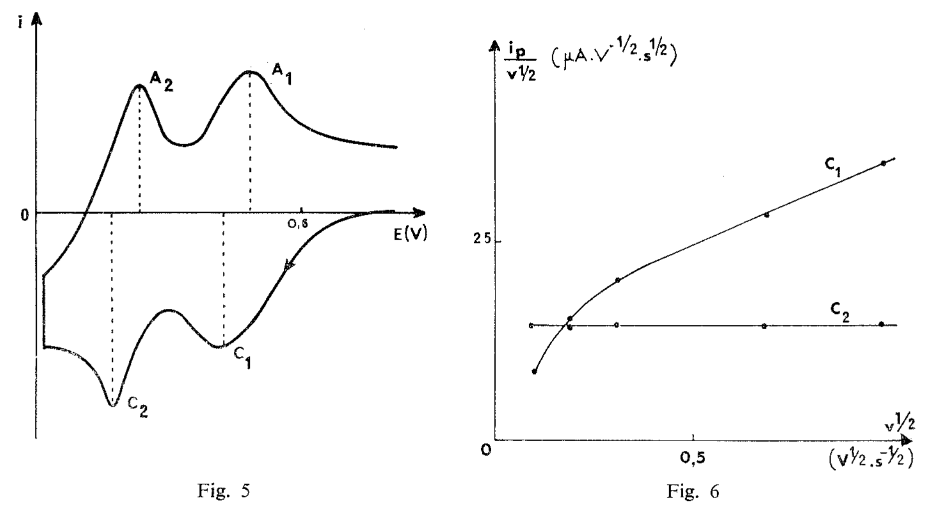


Fig. 5 Fig. 6

Fig. 5. — Voltamogramme, sur électrode de platine, de Fc^+ $1,5.10^{-4}$ M, H_2SO_4 1 M.
Fig. 6. — Variations des intensités de C_1 et C_2 en fonction de $v^{1/2}$.

En conclusion, l'oxydation du ferrocène par électrolyse à potentiel contrôlé, dans les mélanges hydro-alcooliques, ou dans l'acide sulfurique dilué conduit à la formation d'une seule espèce : Fc^+, bleue. Les polarogrammes et voltamogrammes de Fc^+, dans les milieux où le ferrocène est soluble, indiquent que le transfert électronique correspondant à la réduction de Fc^+ en Fc est rapide.

Dans l'acide sulfurique dilué, il y a dédoublement de la vague de réduction, par suite de l'adsorption du ferrocène à l'électrode.

Nous avons montré, par ailleurs, que dans les milieux considérés, l'oxydation chimique du ferrocène par le cérium (IV) conduit également à la formation de ferricinium.

(*) Séance du 22 novembre 1976.
(1) D. BAUER et M. BREANT, *Electroanalytical Chemistry*, A. J. BARD, 8, p. 282, M. Dekker éd., New York, 1975.
(2) J. COURTOT-COUPEZ, A. LAOUENAN et M. LE DEMEZET, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1475.
(3) J. TIROUFLET, E. LAVIRON, R. DABARD et J. KOMENDA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 857.
(4) J. LELIEVRE, C. LE FEUVRE et R. GABORIAUD, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1455.
(5) C. LE FEUVRE et R. GABORIAUD, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 9.
(6) R. BRDIKČA, *Z. Elektrochem.*, 48, 1942, p. 278.
(7) R. P. WOPSCHALL et I. SHAIN, *Analyt. Chem.*, 39, 1967, p. 1514.

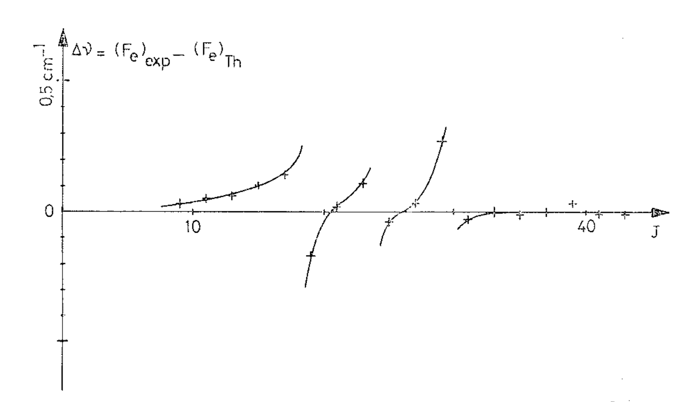
Laboratoire de Chimie analytique,
Associé au C.N.R.S.,
E.S.P.C.I.,
10, *rue Vauquelin,*
75231 *Paris Cedex* 05.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Radical* P_2 : *interprétation des perturbations observées dans l'état* $b\,^3\Pi_g$ *au cours de l'analyse des systèmes visible et infrarouge. Existence d'un état* $^5\Sigma_g^+$. Note (*) de **Jacques Malicet, Jean Brion** et **Dominique Daumont,** présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse de 7 bandes complètes du système infrarouge du radical P_2 appartenant aux séquences + 3 et + 4 est effectuée. Une perturbation affectant les niveaux $v = 6$ et 7 de l'état $b\,^3\Pi_g$ est mise en évidence, et confirmée par les analyses des bandes 0-6 et 0-7 du système visible. L'état perturbateur est identifié. Il s'agit d'un nouvel état $^5\Sigma_g^+$ dont les caractéristiques essentielles sont calculées.

The analysis of 7 bands belonging to the + 3 and + 4 sequences of the infrared system have been carried out. Perturbations in the $v = 6$ and $v = 7$ $b\,^3\Pi_g$ levels are observed and confirmed by the analysis of the (0,6) *and* (0,7) *bands of the visible system. The perturbing state is identified as a new* $^5\Sigma_g^+$ *state. Its main constants have been calculated.*

A côté des fortes perturbations observées dans l'état $c\,^3\Pi_u$ au cours de l'étude du système visible [(1), (2)], d'autres de plus faible amplitude (< 0.2 cm^{-1}) ont pu être localisées dans les niveaux 6 et 7 de l'état $b\,^3\Pi_g$ et mises en évidences par conséquent dans les systèmes



Perturbations dans l'état $b\,^3\Pi_{0,g}$ ($v = 6$, niveaux e).

visible ($c\,^3\Pi_u - b\,^3\Pi_g$) et infrarouge ($b\,^3\Pi_g - a\,^3\Sigma_u^+$). Pour le système visible, dont nous avons donné, par ailleurs (3) une description détaillée, elles ont été observées dans les bandes 0-6 et 0-7. Pour le système infrarouge dont seule l'analyse complète de la bande (4, 1) a été donnée (3), ces mêmes perturbations ont été mises en évidence dans les bandes 6-2, 6-3 et 7-3 au cours d'une investigation systématique des bandes des séquences +3 et +4.

1. Caractéristiques principales des bandes étudiées du système infrarouge. — Actuellement 21 sous-bandes ont été analysées, mettant en jeu les niveaux $v' = 3$ à 7 et $v'' = 0$ à 4 des états $b\,^3\Pi_g$ et $a\,^3\Sigma_u^+$ respectivement. Pour chacune des bandes les 27 branches prévues par la théorie, ont été observées, les branches Q_{12}, Q_{11} ($^3\Pi_0 - {}^3\Sigma_u^+$), Q_{23} ($^3\Pi_1 - {}^3\Sigma)_u^+$ et Q_{32} ($^3\Pi_2 - {}^3\Sigma_u^+$) étant les plus intenses.

Les assignements ont été effectués en s'appuyant sur les combinaisons de différence, identiques dans les bandes présentant un niveau commun et appartenant à l'un ou l'autre système. Pour les branches les plus intenses les identifications ont pu être poursuivies jusqu'à des valeurs élevées (# 80) du nombre quantique de rotation.

TABLEAU I

Constantes effectives des bandes du système $b\,^3\Pi_g - a\,^3\Sigma_u^+$

Bande	Origine	B′	D′×10⁷	B″	D″×10⁻⁷	λ	γ×10³
3-0	Π_0^+ = 112 09,52	0,273 8	2,8	0,2516	2,8	− 3,29	− 2,30
	Π_0^- = 112 09,62	0,273 7	2,8				
	Π_1 = 113 37,84	0,274 2	1,8				
	Π_2 = 114 70,57	0,276 1	2,6				
4-1	Π_0^+ = 112 68,62	0,271 6	2,2	0,2497	2,1	− 3,26	− 2,30
	Π_0^- = 112 68,83	0,271 5	2,2				
	Π_1 = 113 96,72	0,272 4	1,0				
	Π_2 = 115 29,54	0,274 0	2,5				
5-1	Π_0^+ = 118 81,25	0,269 9	1,9				
	Π_0^- = 118 81,42	0,269 8	1,9				
	Π_1 = 120 09,30	0,271 4	2,8				
	Π_2 = 121 42,13	0,272 2	2,1				
5-2	Π_0^+ = 113 26,67	0,269 9	1,9	0,2481	1,8	− 3,26	− 2,45
	Π_0^- = 113 26,76	0,269 8	1,9				
	Π_1 = 114 54,80	0,271 4	2,8				
	Π_2 = 115 87,36	0,272 2	2,1				
6-2	Π_0^+ = 119 32,86	0,268 2	2,0				
	Π_0^- = 119 33,03	0,268 1	1,9				
	Π_1 = 120 60,92	0,269 3	2,1				
	Π_2 = 121 93,49	0,270 2	1,9				
6-3	Π_0^+ = 113 83,75	0,268 2	2,0	0,2468	2,3	− 3,25	− 2,35
	Π_0^- = 113 83,95	0,268 1	1,9				
	Π_1 = 115 12,03	0,269 3	2,1				
	Π_2 = 116 44,40	0,270 2	1,9				
7-3	Π_0^+ = 119 83,65	0,266 5	1,9				
	Π_0^- = 119 83,96	0,266 3	1,8				
	Π_1 = 121 11,86	0,267 3	2,0				
	Π_2 = 122 44,36	0,268 0	1,1				

Le traitement des données a été effectué en utilisant pour l'état $a\,^3\Sigma_u^+$ les expressions de Miller et Townes ([4]) et pour l'état $^3\Pi_g$ les formules classiques du cas a de Hund qui font intervenir les constantes rotationnelles effectives et qui permettent un traitement séparé de chacun des sous-états. Les constantes de l'état inférieur ont été calculées par moindres carrés sur les $\Delta_2 F''$ (N), δ_{12} (N) et δ_{23} (N) obtenus par combinaisons des différentes séries. Pour l'état supérieur les constantes ont été calculées à partir des termes énergétiques obtenus en reportant les transitions sur les niveaux de l'état inférieur $a\,^3\Sigma_u^+$. Ces constantes ainsi déterminées pour l'ensemble des niveaux observés, ont été rassemblées dans le tableau I.

2. ÉTUDE DES PERTURBATIONS. — Concernant le problème des perturbations dans l'état $b\,^3\Pi_g$ signalées précédemment, nous avons regroupé (tableau II) l'ensemble des anomalies observées dans les niveaux $v = 6$ et 7 de $b\,^3\Pi_g$. Nous avons représenté, à titre d'exemple la courbe $\Delta\nu = F(J)_{exp} - F(J)_{Th}$ de l'état $b\,^3\Pi_{0,g}$ ($v = 6$, niveaux e) qui laisse apparaître 3 discontinuités à J = 18, 24 et 30.

TABLEAU II

Caractéristiques principales des perturbations dans l'état $b\,^3\Pi_g$.

Niveau vibrationnel		Maximums des perturbations	Niveau vibrationnel		Maximums des perturbations
$v = 6$	$^3\Pi_{0,e}$	18, 24, 30	$v = 7$	$^3\Pi_{0,e}$	48, 56
	$^3\Pi_{0,f}$	–		$^3\Pi_{0,f}$	–
	$^3\Pi_{2,e}$	42		$^3\Pi_{1,e}$	28, 38
	$^3\Pi_{2,f}$	43		$^3\Pi_{1,f}$	29, 35

De l'ensemble de nos observations il ressort que :

(*a*) en accord avec les règles de sélection $\left(\pm \leftrightarrow \pm\,;\ \begin{smallmatrix} s \\ a \end{smallmatrix} \leftrightarrow \begin{smallmatrix} s \\ a \end{smallmatrix}\right)$ relatives aux perturbations entre états électroniques, l'état perturbateur ne peut être qu'un état $^5\Sigma_g^+$;

(*b*) l'état perturbateur possède une constante de rotation inférieure à celle de l'état $b\,^3\Pi_g$;

(*c*) compte tenu du nombre de points d'intersection des niveaux d'énergie des 2 états, il nous est possible de donner avec une bonne approximation la valeur des constantes moléculaires de l'état $^5\Sigma_g^+$.

Les résultats de ce calcul effectué au moyen de formules données par Kovacs ([5]), dans lesquelles la constante γ a été négligée, sont rassemblés dans le tableau III. La constante vibrationnelle ω_e est obtenue en attribuant la valeur $v = 0$ au niveau de l'état $^5\Sigma_g^+$ qui produit les perturbations dans $b\,^3\Pi_0$ ($v = 6$). Aucune anomalie dans $b\,^3\Pi_g$ n'étant observée aux plus faibles énergies ($v < 6$), il semble que la numérotation vibrationnelle adoptée dans $^5\Sigma_g^+$ soit tout à fait justifiée. Dans cette hypothèse la construction du diagramme énergétique des états $^5\Sigma_g^+$ et $b\,^3\Pi_g$ fait clairement ressortir que le niveau $v = 1$ de $^5\Sigma_g^+$ cause les perturbations dans $b\,^3\Pi_2$ ($v = 6$) et que le niveau $v = 2$ de $^5\Sigma_g^+$ est responsable des perturbations observées dans $b\,^3\Pi_0$ ($v = 7$) et $b\,^3\Pi_1$ ($v = 7$). L'énergie du nouvel état $^5\Sigma_g^+$ montre son analogie avec l'état $^5\Sigma_g^+$ de N_2 responsable des prédissociations observées dans $a\,^1\Pi_g$ et B $^3\Pi_g$ de cette molécule [([6]), ([7])].

TABLEAU III

Constantes approchées de l'état $^5\Sigma_g^+$

T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	ε
31 965	395	4	0,20	0,5

(*) Séance du 29 novembre 1976.

(1) J. BRION, J. MALICET et M. F. MERIENNE-LAFORE, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 171.
(2) J. BRION, J. MALICET et M. F. MERIENNE-LAFORE, *Can. J. Phys.* (à paraître janvier 1977).
(3) J. BRION et J. MALICET, *J. Phys.*, B : *Atom. Molec. Phys.*, 9, n° 12, 1976, p. 2097.
(4) S. L. MILLER et C. H. TOWNES, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 537.
(5) I. KOVACS, *Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules*, Adam Hilger Ltd.
(6) P. K. CARROLL, *J. Chem. Phys.*, 1962, 37, p. 805.
(7) R. S. MULLIKEN, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 809.

Laboratoire de Chimie physique,
Équipe de Recherche
associée au C.N.R.S. n° 372,
U.E.R. Sciences,
Moulin de la Housse,
B.P. n° 347,
51062 *Reims Cedex.*

CHIMIE STRUCTURALE. — *Étude structurale de composés* 3 PbO-B_2O_5 (B = Nb, Ta) *de type pyrochlore.* Note (*) de **Marie-Thérèse Vandenborre, Michèle Chubb, René Mahe** et **Henry Brusset**, présentée par M. Paul Laffitte.

Parmi les nombreuses phases des systèmes PbO-PbB_2O_6 (B = Nb, Ta), dont les structures sont apparentées au type pyrochlore, nous avons étudié celles dont la composition est proche de 3 PbO-B_2O_5 (conditions de formation et caractéristiques cristallographiques). Des hypothèses de structures compatibles avec les diagrammes de diffraction sur poudre sont présentées. Une nouvelle phase cubique est caractérisée.

Pseudo-binary systems PbO-PbB_2O_5 (B = Nb, Ta) *contain some compounds with pyrochlore type structure. For the phases encountered, conditions of formation, crystallographic data and modification in the distribution of the ions from the ideal pyrochlore structure (for the composition* $PbO/B_2O_5 \simeq 3$) *are studied. Distortions of the unit-cells and interpretation of powder* X-*ray diagrams lead to hypothesis of structure; a refinement for the structure of the* x-PbO-Nb_2O_5 (3,15 > x > 2,80) *phase gives a reliability factor* R = 0.05.

A new phase 3 PbO-Ta_2O_5 *cubic pyrochlore is reported.*

3 PbO-Nb_2O_5. — Un composé correspondant à cette stœchiométrie fut mis en évidence par R. S. Roth (1) puis signalé par S. Kemmler-Sack et W. Rudorff (2). L'existence d'incompatibilités dans les indices attribués aux réflexions du diagramme de poudre (1) nous a amenés à mieux préciser les caractéristiques de la phase.

TABLEAU I

$Pb_3Nb_2O_8$ quadratique			Maille (I)	Maille (II)	$Pb_3Ta_2O_8$ quadratique		
d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I/I_0	h k l	h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I/I_0
6,185	6,185	2,6	1 0 1	1 1 1			
3,255	3,255 (5)	1,3	1 0 3	1 1 3			
3,218	3,218 (0)	2,4	2 1 1	3 1 1	3,207	3,209	4
3,093	3,092 (8)	100,0	2 0 2	2 2 2	3,091	3,089	100
2,707	2,707 (2)	13,3	0 0 4	0 0 4	2,714 2	2,713 0	11
2,664	2,664 (4)	26,0	2 2 0	4 0 0	2,656 4	2,656 4	34
2,463	2,463 (4)	2,4	2 1 3	3 1 3			
2,447	2,447 (0)	1,2	3 0 1	3 3 1			
2,0526	2,052 3	1,2	3 2 1	5 1 1			
1,898 3	1,898 9	25,2	2 2 4	4 0 4	1,896 8	1,898 0	26
1,883 5	1,884 0	14,3	4 0 0	4 4 0	1,878 4	1,878 4	15
1,627 1	1,627 7	12,9	2 0 6	2 2 6	1,630 2	1,629 6	12
1,609 4	1,609 0	28,3	4 2 2	6 2 2	1,605 3	1,604 9	29
1,546 4	1,546 4	10,4	4 0 4	4 4 4	1,543 7	1,544 3	7
1,353 8	1,353 6	2,0	0 0 8	0 0 8	1,355 9	1,356 4	1
1,332 1	1,332 2	4,0	4 4 0	8 0 0	1,328 2	1,328 2	3
1,231 7	1,231 7	10,4	4 2 6	6 2 6	1,231 0	1,230 9	6
1,223 6	1,223 5	5,3	6 0 2	6 6 2	1,220 2	1,220 2	3
1,206 8	1,206 7	4,1	2 2 8	4 0 8	1,208 3	1,208 1	3
1,195 3	1,195 3	4,4	4 4 4	8 0 4			
1,192 3	1,192 3	4,3	6 2 0	8 4 0			

$Pb_3Nb_2O_8$: maille (I) : a = 7,53 (6) Å, c = 10,82 (9) Å; maille (II) : a = 10,65 (8) Å, c = 10,82 (9) Å.
$Pb_3Ta_2O_8$: maille (I) : a = 7,51 (3) Å, c = 10,85 (2) Å; maille (II) : a = 10,62 (5) Å, c = 10,85 (2) Å.

Pour des traitements thermiques des mélanges 3 $PbO + Nb_2O_5$ compris entre 750 et 900°C nous obtenons une phase quadratique pure dont la composition variable est comprise

entre 3,15 $PbO-Nb_2O_5$ et 2,80 $PbO-Nb_2O_5$. L'attribution des indices aux raies de son diagramme de poudre (tableau I) et l'affinement des paramètres de maille peuvent être conduits à partir de deux mailles cristallographiques possibles; une maille quadratique (I) contenant 3 groupements formulaires $Pb_3Nb_2O_8$ (groupe $I\,4_1/a$ ou $I\,\bar{4}\,2\,d$ ou plus vraisemblablement $I\,4_1/a\,m\,d$) et une maille quadratique (II) double de la précédente dont les dimensions (tableau I) sont proches de la maille pyrochlore idéale cubique.

Diverses hypothèses de structure ont été essayées à partir des intensités des raies diffractées pour des échantillons 3 $PbO+Nb_2O_5$ traités à 800°C pendant 6, 12 ou 24 h.

Nous ne retiendrons dans le tableau II que les meilleurs résultats obtenus dans le groupe spatial le plus symétrique $I\,4_1/a\,m\,d$ (origine au centre $2/m$) pour la maille quadratique (I).

Dans tous les cas nous avons placé les 24 oxygènes dans les sites 16 *g* ($x = 0{,}185$) et 8 *e* ($z = 0{,}69$) qui correspondent aux positions classiques de la structure pyrochlore, compte tenu du changement de groupe $F\,d\,3\,m$ en $I\,4_1/a\,m\,d$.

TABLEAU II

Translations (0 0 0; 1/2 1/2 1/2)

Répartition	Statistique	Ordonnée			
Sites (8 *c*) (cavités octaédriques).............	$6\,Nb^{5+}$ + $2\,Pb^{2+}$ Statistique	$4\,Nb^{5+}$	(1/4 1/4 3/4) (1/4 3/4 1/4)	$4\,Nb^{5+}$	(0 0 0) (0 1/2 0)
		$2\,Nb^{5+}$ + $2\,Pb^{2+}$	(0 0 0) (0 1/2 0)	$2\,Nb^{5+}$ + $2\,Pb^{2+}$	(1/4 1/4 3/4) (1/4 3/4 1/4)
Sites (8 *d*) (cavités interoctaédriques).........	$7\,Pb^{2+}$ Statistique	$4\,Pb^{2+}$	(0 0 1/2) (0 1/2 1/2)	$4\,Pb^{2+}$	(1/4 1/4 1/4) (1/4 3/4 3/4)
		$3\,Pb^{2+}$	(1/4 1/4 1/4) (1/4 3/4 3/4)	$3\,Pb^{2+}$	(0 0 1/2) (0 1/2 1/2)
$R = \frac{\sum \lvert I_{cal} - I_{obs} \rvert}{\sum I_{obs}} =$	0,05	0,05			

Pour la distribution cationique (tableau II) nous avons envisagé soit une répartition statistique des cations nécessaires au remplissage des sites octaédriques (8 *c*), le plomb restant étant placé statistiquement dans les sites interoctaédriques (8 *d*), soit l'existence d'ordres cationiques susceptibles de provoquer la déformation quadratique.

Les ordres partiels obtenus en localisant deux atomes Pb^{++} dans les sites (8 *c*) ont conduit à des facteurs de confiance de 0,08 à 0,12. De meilleurs résultats sont obtenus en ordonnant les atomes de plomb de façon à avoir une densité électronique maximale dans des plans perpendiculaires à l'axe *c* distants de *c*/2 (tableau II). Les deux meilleures valeurs des facteurs de confiance R sont trop proches l'une de l'autre pour permettre un choix entre les hypothèses, toutefois elles confirment une approche satisfaisante de la structure de la phase.

Dans la structure ainsi décrite les distances intercationiques les plus courtes sont de l'ordre de 3,8 Å; par contre il n'est pas possible d'accéder d'une manière significative aux distances Nb-O et Pb-O.

Il faut évidemment noter que le fait de privilégier le remplissage de certains sites par rapport à d'autres cristallographiquement dépendants dans le groupe I $4_1/a\,m\,d$ suppose un abaissement corrélatif de la symétrie.

Enfin nous devons remarquer que l'occupation complète des sites (8 *d*) par 8 Pb^{+2} correspond à une composition théorique de 3,17 PbO-Nb_2O_5 tout à fait comparable à la composition limite expérimentale la plus riche en plomb obtenue pour cette phase.

3 PbO-Ta_2O_5. — L'existence d'une phase quadratique fut d'abord suggérée par E. C. Subbarao [3], S. Kemmler-Sack et W. Rudorff [2] publièrent par la suite le diagramme de poudre.

$Pb_3Ta_2O_8$ CUBIQUE. — Pour des traitements thermiques de ces échantillons à 600° et 700° C pendant 24, 48 ou 72 h, nous obtenons une phase pure dont le diagramme de diffraction sur poudre est caractéristique d'une symétrie cubique (a = 10,71$_2$ Å) (tableau III)

Par chauffage au-dessus de 750°C cette phase cubique se décompose en donnant de l'oxyde de plomb et la phase voisine 5 PbO-2 Ta_2O_5.

TABLEAU III

$Pb_3Ta_2O_8$ *cubique* (*)

d_{obs} (Å)	d_{calc}	I/I_0	*h k l*
3,093	3,092	100,0	2 2 2
2,679	2,678	38,5	4 0 0
1,894	1,894	34,2	4 4 0
1,615 0	1,614 8	33,2	6 2 2
1,546 5	1,546 1	9,1	4 4 4
1,338 7	1,339 0	4,1	8 0 0
1,228 9	1,228 7	10,1	6 6 2
1,197 3	1,197 6	8,5	8 4 0

(*) $a = 10,71_{(2)}$ Å.

Il est intéressant de noter que toutes les réflexions admettant les indices impairs du mode de réseau (F) ont disparu du diagramme (tableau III) de sorte que nous avons pu envisager deux hypothèses :

1° l'existence d'une maille réelle cubique de paramètre moitié; la structure pyrochlore se réduit alors à une structure du type fluorine (structure désordonnée) dans laquelle plomb et tantale sont distribués de manière statistique dans les sites cationiques. Des tentatives de recuits des échantillons (48 h à 700°C) en vue d'un passage à une structure ordonnée équivalente n'ont pas abouti;

2° dans l'éventualité d'une structure de type pyrochlore, la proximité des valeurs des facteurs de structure atomique du tantale et du plomb peut provoquer une extinction pratiquement complète des réflexions d'indices impairs; c'est ce que nous avons pu vérifier par un calcul des intensités théoriques dans le cas d'une répartition statistique des cations dans les sites cationiques classiques. Nous n'avons toutefois pas obtenu un accord très satisfaisant entre les intensités calculées et les intensités observées (R = 0,11). Le nombre restreint des raies de diffraction ainsi qu'une certaine imprécision dans la mesure de leurs intensités liée à une mauvaise cristallinité de l'échantillon pourraient expliquer ce résultat.

$Pb_3Ta_2O_8$ QUADRATIQUE. — Cette phase se forme plus difficilement que $Pb_3Nb_2O_8$ Seuls des mélanges 5 $PbO + Ta_2O_5$ traités à 900°C pendant 48 h ont donné des échantillons dont les diagrammes de poudre correspondent à la présence d'une phase quadratique et d'oxyde de plomb. Cette phase de composition vraisemblablement proche de 3 PbO-Ta_2O_5 présente, après l'élimination de l'excès de PbO par dissolution dans l'acide nitrique, un diagramme de poudre analogue à celui du composé 3 PbO-Nb_2O_5 et notablement plus simple que celui publié antérieurement (2). Un excès d'oxyde de plomb semble favoriser sa formation.

En résumé, nous avons précisé les conditions de formation et les caractéristiques structurales des phases $Pb_3Nb_2O_8$ et $Pb_3Ta_2O_8$. Malgré une certaine incertitude sur les symétries réelles des mailles cristallographiques due au fait que nous n'avons pas obtenu de monocristaux de ces phases, nous avons pu relier les intensités diffractées sur poudre à des structures appartenant au type pyrochlore déformé.

Enfin, nous avons établi l'existence d'une phase pyrochlore inédite ($Pb_3Ta_2O_8$) de symétrie cubique.

(*) Séance du 15 novembre 1976.

(1) R. S. ROTH, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 62, n° 1, 1959, p. 27.
(2) S. KEMMLER-SACK et W. RUDORFF, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 344, n° 1 et 2, 1966, p. 23.
(3) E. C. SUBBARAO, *J. Amer. Cer. Soc.*, 44, n° 2, 1961, p. 92.

Laboratoire de Recherches
de Chimie systématique,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
Bât. F,
4, *place Jussieu*,
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Mise en évidence et données cristallographiques de pyridinates d'halogénures alcalino-terreux.* Note (*) de **Michèle Philoche-Levisalles** et **Sabine Halut-Desportes,** transmise par M. Paul Bastien.

Les solvates d'halogénures alcalino-terreux de Mg^{II} et Ca^{II} avec la pyridine ont été mis en évidence et l'étude structurale préliminaire a permis de montrer l'isomorphisme de trois d'entre eux de formule : MX_2, 6 C_5H_5N avec $MX_2 = MgBr_2$, $CaBr_2$, CaI_2.

Some solvates of alkaline earth halogenides with pyridine have been prepared and characterized by X-ray diffraction techniques. The compounds MgX_2, 6 C_5H_5N *with* $MX_2 = MgBr_2$, $CaBr_2$ *and* CaI_2 *have been shown to be isomorphous.*

Dans le cadre des recherches entreprises au laboratoire sur les solvates d'halogénures de métaux alcalino-terreux [(1), (2), (3)], nous avons abordé l'étude des composés d'addition avec la pyridine.

La manipulation de ces composés hygroscopiques et déliquescents est particulièrement délicate et nécessite de travailler à l'abri de l'humidité dans des boîtes à gants hermétiques, desséchées par de l'anhydride phosphorique.

Les composés sont préparés à partir d'halogénures anhydres à l'exception des iodures qui sont hydratés : CaI_2, 4 H_2O et MgI_2, 8 H_2O.

Les solvates se forment à température ambiante par évaporation lente de solutions d'halogénures métalliques dans la pyridine. Nous avons déterminé la solubilité de ces halogénures dans la pyridine. Les formules attribuées aux solvates sont déterminées par dosage gravimétrique des halogénures en précipitant l'halogénure d'argent et dosage volumétrique du calcium et du magnésium à l'aide de l'EDTA.

Les densités sont mesurées soit par flottaison soit par pastillage de poudre.

L'ensemble des résultats obtenus pour les composés MX_2, n C_5H_5N avec $M = Mg^{II}$ ou Ca^{II} et X = Cl, Br ou I est regroupé dans le tableau I.

Les composés du calcium et du magnésium ont des formules semblables sauf l'iodure de magnésium. Ils se regroupent de la manière suivante, en fonction de leur formule

$$MX_2, 6\,C_5H_5N \quad \text{pour} \quad MgBr_2,\ CaBr_2 \ \text{et}\ CaI_2,$$

$$MX_2, 4\,C_5H_5N \quad \text{pour} \quad MgCl_2 \ \text{et}\ CaCl_2,$$

$$MX_2, 6\,C_5H_5N, 2\,H_2O \quad \text{pour} \quad MgI_2.$$

Pour l'étude des monocristaux, les échantillons enrobés d'huile de nujol sont coincés dans des tubes capillaires en verre de Lindemann scellés ensuite aux extrémités; les iodures qui sont décomposés par le nujol sont directement prélevés dans la solution mère.

Les cristaux se présentent sous des formes variées : petits cubes pour les dérivés du magnésium et pour le bromure de calcium, aiguilles pour l'iodure de calcium, tous sont transparents et incolores sauf les iodures qui sont légèrement jaunes.

Nous avons effectué l'étude par diffraction des rayons X sur les monocristaux avec la radiation CuK_α. Les diagrammes de cristal tournant, de Weissenberg et de précession permettent de déterminer les paramètres des mailles élémentaires. Pour le chlorure de magnésium solvaté : $MgCl_2$, 4 C_5H_5N, les diagrammes obtenus par rotation autour de directions différentes ne montrent qu'une maille triclinique. Nous n'avons malheureusement pu obtenir de monocristaux de $CaCl_2$, 4 C_5H_5N.

TABLEAU I

Composés	Formule par dosage	Solubilité à 25°C sel pour 100 g de solution (g)	groupe spatial	Paramètres de maille (Å) (paramètres affinés)	Nombre de groupements formulaires par maille	Densité théorique expérimentale
$MgBr_2$, 6 C_5H_5N ..	6 ± 0,03	0,83	C c c a	$a = 11{,}57 \pm 0{,}01$ (11,56) $b = 15{,}03 \pm 0{,}01$ (14,99) $c = 17{,}21 \pm 0{,}02$ (17,20)	4	1,455 ± 0,01 1,466
$CaBr_2$, 6 C_5H_5N ..	6 ± 0,03	0,25	C c c a	$a = 11{,}75 \pm 0{,}01$ $b = 15{,}55 \pm 0{,}01$ $c = 17{,}27 \pm 0{,}02$	4	1,34 ± 0,05 1,42
CaI_2, 6 C_5H_5N ..	6 ± 0,05	1,44	C c c a	$a = 11{,}89 \pm 0{,}01$ $b = 15{,}96 \pm 0{,}02$ $c = 17{,}17 \pm 0{,}02$	4	1,56 ± 0,01 1,565
$MgCl_2$, 4 C_5H_5N ..	4 ± 0,05	0,92	P 1 ou P $\bar{1}$	$a = 11{,}52 \pm 0{,}01$ $b = 13{,}46 \pm 0{,}02$ $c = 14{,}46 \pm 0{,}03$ $\alpha = 108°$ $\beta = 89{,}8°$ $\gamma = 92{,}6°$	4	1,27 ± 0,01 1,28
$CaCl_2$, 4 C_5H_5N ..	4,2 ± 0,4	0,05	–	–	–	–
MgI_2, 2 H_2O, 6 C_5H_5N ..	6 ± 0,03	–	P $2_1/c$	$a = 10{,}50 \pm 0{,}01$ $b = 10{,}10 \pm 0{,}01$ $c = 32{,}86 + 0{,}04$ $\beta = 92{,}40°$	4	1,42 ± 0,02 1,44

Pour les solvates de $MgBr_2$, $CaBr_2$ et CaI_2 à six molécules de pyridine, la maille orthorhombique a été trouvée après réorientation des cristaux à l'aide des clichés de précession. L'iodure de magnésium qui donne, dans les conditions de préparation, un solvate mixte pyridine-eau, présente une symétrie monoclinique. Les valeurs des densités calculées sont en bon accord avec les mesures expérimentales; pour le solvate mixte, la différence de densité calculée avec ou sans molécules d'eau de coordination 1,44 et 1,51, comparée avec la densité expérimentale égale à 1,42, a permis de déterminer la formule du solvate sans ambiguïté, formule confirmée par la détermination complète de la structure.

Les enregistrements des spectres de poudre sont effectués sur diffractomètre à compteur avec les précautions habituelles pour éviter l'hydratation des composés. Les spectres sont indicés à l'aide des paramètres de maille déterminés sur les monocristaux qui sont ensuite affinés (tableau II).

TABLEAU II

$MgBr_2, 6\,C_5H_5N$						$MgCl_2, 4\,C_5H_5N$			
h k l	d_{hkl} (Å)	I/I_o	*h k l*	d_{hkl} (Å)	I/I_o	d_{hkl} (Å)	I/I_o	d_{hkl} (Å)	I/I_o
0 0 2	8,672	11	2 4 4	2,542	7	8,26	67	3,44	21
1 1 1	8,116	33	0 6 0	2,494	5	7,86	53	3,35	12
0 2 0	7,499	5	1 3 6	2,437	8	6,89	63	3,24	7
0 2 2	5,658	9	0 6 2	2,398	9	6,46	16	3,03	19
1 3 1	4,430	6	4 4 0	2,286	13	5,78	21	2,947	19
0 0 4	4,323	28	4 4 2	2,211	7	5,16	11	2,891	15
2 2 2	4,040	100	0 6 4	2,161	6	4,98	6	2,794	19
0 4 0	3,748	42	4 4 3	2,125	7	4,40	35	2,736	20
1 3 4	3,142	24	5 3 1	2,078	6	4,29	100	2,688	20
2 4 1	3,095	13	1 5 6	2,040	4	4,11	79	2,575	16
2 4 2	2,955	14	5 3 3	1,969	3	4,05	52	2,468	15
4 0 0	2,882	12	4 6 2	1,844	5	3,91	52	2,402	11
0 4 4	2,827	9				3,78	25	2,379	11
1 1 6	2,743	14				3,70	30	2,241	8
3 3 3	2,695	10				3,58	27	2,101	18
2 0 6	2,575	14				3,498	21		

Les hexapyridinates des bromures de magnésium et de calcium et de l'iodure de calcium cristallisent dans le même groupe d'espace avec des paramètres très voisins ce qui laisse présager qu'ils sont isostructuraux. Nous avons déterminé la disposition des atomes dans ce type de solvate en étudiant plus particulièrement la structure cristalline de $MgBr_2$, $6\,C_5H_5N$ (4).

(*) Séance du 22 novembre 1976.

(1) H. BRUSSET, S. HALUT-DESPORTES, C. PRIVAT et M. JOUAN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4794.

(2) H. BRUSSET, H. GILLIER-PANDRAUD et M. PHILOCHE-LEVISALLES, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 579.

(3) H. GILLIER-PANDRAUD et M. PHILOCHE-LEVISALLES, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 949.

(4) S. HALUT-DESPORTES (en cours de publication).

Laboratoire de Recherches
de Chimie systématique,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
10, *rue Cuvier,*
75230 *Paris Cedex* 5.

CHIMIE MINÉRALE. — *Caractérisation des composés* SrSn *et* Sr_2Sn.

Note (*) de **Pierre Strobel** et **André Hatterer**, présentée par M. Georges Champetier.

Les composés SrSn et Sr_2Sn, préparés par fusion des éléments à 1 150°C sous argon, sont étudiés par analyses thermique et radiocristallographique. La fusion apparaît incongruente à 800 ± 20°C pour SrSn et congruente à 1 100 ± 20°C pour Sr_2Sn. Ce composé au spectre Debye-Scherrer particulier, n'est pas isotype de Ca_2Sn.

The compounds SrSn *and* Sr_2Sn *were prepared by melting the elements at* 1 150°C *under argon. Thermal analysis shows incongruent melting at* 800 ± 20°C *and congruent melting at* 1100 ± 20°C *for* SrSn *and* Sr_2Sn, *respectively.* Sr_2Sn *is not isostructural with* Ca_2Sn; *its Debye-Scherrer spectrum is given.*

Les connaissances sur les phases intermédiaires métal alcalino-terreux-étain (Me-Sn) du type « phases de Zintl » ([1]) sont très variables d'un élément à l'autre [([2]), ([3])]. Les diagrammes de phases condensées Mg-Sn et Ca-Sn sont bien connus; par contre, seule la région riche en étain a été explorée dans les systèmes Sr-Sn (jusqu'à 40 at. % Sr) et Ba-Sn (jusqu'à 25 at. % Ba), qui comportent des phases $MeSn_3$.

Les données manquent en particulier pour la composition Me_2Sn, qui correspond pour le magnésium à la seule combinaison intermédiaire et, pour le calcium, au composé le plus stable. Dans le système strontium-étain, Morozova ([4]) ne peut obtenir un spectre Debye-Scherrer du composé Sr_2Sn, dont l'existence reste controversée ([1]). En revanche, la phase SrSn a fait l'objet de deux études structurales [([5]), ([6])], mais ses propriétés thermiques n'ont pas été précisées.

Préparation des composés. — Nous avons préparé ces deux composés à partir d'étain 99,99 % et de strontium 97,7 % distillé sous vide. Les mélanges métalliques sont chauffés en creuset d'alumine sous argon à 1 150°C pendant 6 h; les pesées, le remplissage du creuset et la récupération des alliages s'effectuent en boîte à gants, sous argon épuré.

Les produits obtenus sont des agrégats facilement fractionnables, d'aspect métallique, très sensibles à l'air. Leur composition est vérifiée par spectrophotométrie d'absorption atomique, après dissolution dans l'acide chlorhydrique concentré.

Analyse radiocristallographique. — L'étude radiocristallographique, réalisée en chambre Debye-Scherrer (360 mm, rayonnement CoKα) sur poudres en tubes de Lindemann scellés sous vide, donne les résultats suivants ([7]) :

(*a*) composition atomique Sr/Sn = 1 : spectre Debye-Scherrer en bon accord avec les déterminations précédentes. Les différentes valeurs expérimentales des paramètres de la maille orthorhombique de SrSn (groupe spatial D_{2h}^{17}) sont comparées dans le tableau I;

Tableau I

	a (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)
Rieger ([5])	5,033 ± 0,006	12,00 ± 0,02	4,493 ± 0,003
Merlo ([6])	5,064 ± 0,005	12,04 ± 0,01	4,494 ± 0,002
Ce travail	5,060 ± 0,008	12,05 ± 0,02	4,495 ± 0,004

(*b*) composition atomique Sr/Sn = 2 : le spectre Debye-Scherrer original ne contient ni les raies des constituants, ni celles de SrSn (*voir* tableau II); le composé Sr_2Sn n'est pas isotype de Ca_2Sn, à maille orthorhombique (groupe spatial D_{2h}^{16}) ([8]). Il n'est pas indexable dans un système simple.

TABLEAU II

I_{rel}	d_{hkl} (Å)	I_{rel}	d_{hkl} (Å)
m..........	3,347	tf..........	2,347
f...........	3,295	tf..........	2,093
f...........	3,216	f...........	2,059
F..........	3,122	tf..........	2,026
m..........	2,958	m..........	1,805
m..........	2,834	f...........	1,762
F..........	2,679 5	f...........	1,678
tf..........	2,615	f...........	1,648
f...........	2,560	f...........	1,620 5
tf..........	2,511	f...........	1,577 0
tf..........	2,440 5	f...........	1,559 5
tf..........	2,398	m..........	1,546 0

ANALYSE THERMIQUE. — L'analyse thermique différentielle, réalisée en creuset d'alumme, sous argon, avec des lois de chauffe de 4 à 8° C/mn, donne les résultats suivants ([7]) :

— composition atomique Sr/Sn = 2 : phénomène thermique unique, reproductible, endothermique aux températures croissantes, à 1 100 ± 20°C;

— composition atomique Sr/Sn = 1 : deux phénomènes thermiques reproductibles et endothermiques au chauffage à 800 ± 20 et 1 100 ± 20°C; légère perte de poids au-delà de 1 000° C, d'aprés la thermogravimétrie effectuée simultanément.

Ces résultats s'interprètent ainsi :

— pour Sr_2Sn : fusion congruente à 1 100 ± 20°C

— pour SrSn : fusion incongruente à 800 ± 20°C selon l'équilibre

$$\text{SrSn (solide)} \rightleftarrows Sr_2Sn \text{ (solide)} + \text{phase liquide.}$$

Cette réaction est en accord avec les phénomènes observés au-dessus de 800°C : fusion de la phase solide Sr_2Sn à 1 100°C et évaporation de strontium à partir de la phase liquide.

Ainsi, les phases du systèmes Sr-Sn s'apparentent aux homologues Ca-Sn ayant les caractéristiques suivantes ([2]) :

— pour Ca_2Sn : fusion congruente à 1 120°C

— pour CaSn : fusion incongruente à 987°C

Nos résultats concordent également avec l'évolution générale des températures de fusion des composés AB et A_2B (A = Mg, Ca, Sr, Ba; B = Si, Ge, Sn, Pb), selon divers auteurs cités en ([7]).

Enfin, la température de fusion élevée du composé Sr_2Sn peut être rapprochée de sa forte enthalpie de formation exothermique, signalée par Morozova ([4]) qui propose

$$\Delta H_f^0(Sr_2Sn, s) = -82{,}7 \text{ kcal.mol}^{-1}.$$

Tous ces résultats confirment l'existence d'une combinaison particulière, de formule Sr_2Sn, correspondant à un maximum de stabilité dans le système strontium-étain (9).

(*) Séance du 29 novembre 1976.

(1) H. SCHÄFER, B. EISENMANN et W. MÜLLER, *Angew. Chem.*, 85, 1973, p. 742.
(2) M. HANSEN et K. ANDERKO, *Constitution of Binary Alloys*, MacGraw Hill, New York, 1958 et suppléments R. P. ELLIOT 1965, F. A. SHUNK 1969.
(3) K. P. STAUDHAMMER et L. E. MURR, *Atlas of Binary Alloys*, M. Dekker, New York, 1973.
(4) M. P. MOROZOVA, M. C. LI et M. V. GOLOMOLZINA, *Vestn. Leningr. Univ.*, 10, 1959, p. 83.
(5) W. RIEGER et E. PARTHE, *Acta Crystallogr.*, 22, 1967, p. 919.
(6) F. MERLO et M. L. FORNASINI, *J. Less. Common Metals*, 13, 1967, p. 603.
(7) P. STROBEL, *Thèse Docteur ès Sciences*, Mulhouse-Strasbourg, 1976.
(8) P. ECKERLIN, E. LEICHT et E. WÖLFEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 307, 1961, p. 145.
(9) Le C.E.A. (Département S.E.E.) à Saclay nous a apporté son aide matérielle.

École Supérieure de Chimie de Mulhouse,
Laboratoire de Chimie minérale appliquée,
3, *rue Alfred-Werner,*
68093 *Mulhouse Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du bromure d'éthylmagnésium sur l'oxime syn de l'aldéhyde crotonique : obtention d'une aziridine secondaire vinylique* trans *disubstituée.*

Note (*) de **Guy Ricart** et **Daniel Couturier**, présentée par M. Henri Normant.

L'action du bromure d'éthylmagnésium sur l'oxime syn de l'aldéhyde crotonique permet la synthèse de la vinyl-2 éthyl-3 aziridine; la configuration thréo de cette dernière a été déterminée par RMN du ^{1}H.

Ethylmagnesium bromide reacts with crotonaldehyde oxime to give 2-*vinyl* 3-*ethyl aziridine*; *the threo configuration of this product has been determined from its* ^{1}H *NMR Spectra.*

Dans des mémoires précédents ([1]) nous avons montré que l'action de l'hydrure double d'aluminium et de lithium sur les oximes de l'aldéhyde crotonique, du méthyl-2 pentène-2 al, de la benzylidène acétone, de l'isophorone et de la cyclopentylidène-2 cyclopentanone fournit un mélange d'aziridines et d'amines, saturées ou éthyléniques en proportions variables suivant la structure de l'oxime, le solvant et la température (schéma 1). D'autres auteurs ont aussi mis en évidence la formation d'éthylénimines à partir d'oximes α-insaturées et d'hydrure double d'aluminium et de lithium ([2]).

Schéma 1

Il est également connu que l'action des réactifs de Grignard sur une oxime constitue une bonne synthèse régiospécifique et stéréosélective des aziridines non substituées à l'azote ([3]). Nous avons étendu le domaine d'application de cette réaction à la crotonaldoxime syn et montré qu'un organomagnésien peut réagir en conduisant à l'obtention d'une vinylaziridine *trans* disubstituée secondaire.

1. Résultats. — L'action du bromure d'éthylmagnésium sur l'oxine syn de l'aldéhyde crotonique **1** conduit à un mélange de vinyl-2 éthyl-3 aziridine **2** et de (butyl-2)-2 éthyl-3 aziridine **3** *trans*; les proportions en produits **2** et **3** sont influencées par la vitesse d'introduction de l'oxime dans la solution bouillante de réactif magnésien, l'éthylènimine **2** étant toujours majoritaire.

Schéma 2

2. Interprétation des résultats. — Elle peut se faire sur la base des études de réaction menées avec l'aluminohydrure de lithium qui donne le produit classique (aziridine saturée). La salification de l'oxime est évidente mais l'addition sur la double liaison du

carbanion naissant $C_2H_5^{\ominus}$, issu de l'organomagnésien, serait défavorisée par l'encombrement stérique : il faut envisager une réaction concurrente qui consiste en l'arrachement d'un hydrogène allylique du groupement méthyle sous l'influence de la base magnésienne, avec migration de l'insaturation. L'analyse de nos résultats a montré que l'on obtient une seule des deux aziridines diastéréo-isomères (isomère thréo **2**) : la réaction est donc stéréosélective et procède vraisemblablement par l'intermédiaire azirine **7**; ceci résulte du

(*) En CPV, on note la présence en traces d'un produit ayant le même temps de rétention que le pyrrole.

Schéma 3

fait que l'angle dièdre exocyclique du carbone 3 d'une azirine est plus grand que celui d'un carbone sp^3 et l'importance de cet angle doit augmenter le rôle de l'encombrement stérique lors de l'addition du réactif de Grignard sur l'azirine (4). Le passage par le stade azirine, postulé par Eguchi et coll. (5) a été prouvé dans le cas de l'oxime de l'acétophénone, par isolement de la phényl-2 azirine (6). Il est donc normal qu'à partir de l'intermédiaire **7**, nous n'aboutissions qu'à la formation d'une aziridine *trans*. Nous pouvons envisager le processus réactionnel indiqué au schéma 3 : la géométrie syn de la molécule autorise le voisinage dans l'espace de l'insaturation et du cation naissant $MgX^{\oplus}$ porté par l'atome d'oxygène; cet effet de proximité peut favoriser la formation du dérivé bimétallé **4** qui conduirait au nitrène **6** (3b) à travers un état de transition de type **5** dont l'enthalpie libre d'activation est diminuée par la possibilité d'interaction chélatée; bien que les azirines non substituées en position 2 soient instables et ne peuvent être isolées (7), l'obtention des aziridines **2** et **3**, indique qu'un organomagnésien permet de les trapper en les transformant en produits plus stables.

3. IDENTIFICATION DE L'AZIRIDINE **2**. — Sa stéréochimie a été déterminée par RMN du ^{1}H, en particulier grâce à la constante de couplage $J_{2,3} \sim 2,5$ Hz : cette valeur confirme la configuration thréo de cette aziridine ([8]).

En présence de nickel Raney et en milieu faiblement basique, il est possible d'obtenir à 18° et à la pression atmosphérique, l'hydrogénation de la liaison éthylénique et l'hydrogénolyse de l'hétérocycle du composé **2** : il se forme l'amino-3 hexane que nous avons comparé à un échantillon authentique synthétisé par réduction catalytique de l'oxime de l'hexanone-3. La courbe de vitesse d'hydrogénation ci-jointe (*fig.*) concerne une solution de 0,31 g de dérivé hétérocyclique dans 7 cm^3 de potasse alcoolique 0,05 N : elle présente deux paliers très décalés.

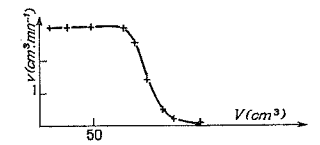


Fig. — Microréduction sur NiR de l'aziridine **2**.

4. MODE OPÉRATOIRE. — A 1,5 mole d'organomagnésien en solution dans 600 ml de THF, on ajoute à 65° et en 1 h 30 mn, 0,25 mole d'oxime dissoute dans 200 ml de THF. On laisse à reflux pendant 3 à 4 h; le solvant est évaporé et remplacé par l'éther; la décomposition se fait avec un mélange glace-NH_4Cl-NH_4OH. Le rendement en produits **2** et **3** est de l'ordre de 37 % (**2**/**3** # 80/20). Vinyl-2 éthyl-3 aziridine **2** : $C_6H_{11}N$, M : 97,16.

É 58/56°; n_D^{20} 1,451 2. Indice d'hydrogène : calculé 461; trouvé 456.

Infrarouge (film) ν (cm^{-1}) : 3 250 N—H; 1640 C=C.

RMN (Réf. TMS) δ : H_α 5,54 ($J_{\alpha,\gamma}$ # 17, $J_{\alpha,\beta}$ # 8,5, $J_{\alpha,2}$ # 6,75); H_γ 5,18; H_β 4,96; H_2 2,03; H_3 1,75; N—H 1,30; CH_2 1,26; CH_3 0,95.

Analyses : calculé % N 14,41, trouvé % N 14,25 (dosage par l'acide perchlorique en milieu acide acétique).

(butyl-2)-2 éthyl-3 aziridine **3** : $C_8H_{17}N$, M : 127,22.

La CPV sur une colonne « carbowax » (20 %) — KOH (5 %) à différentes températures ne donne qu'un seul pic : on ne peut cependant écarter la possibilité d'existence d'un mélange de diastéréo-isomères car la faible quantité de produit obtenu ne permet pas une étude plus approfondie.

É 70/22°; n_D^{20} = 1,430 0. Indice d'hydrogène : calculé 176; trouvé 177.

Infrarouge (film) ν (cm^{-1}) : 3 250 NH.

RMN : massif complexe entre 0,6 et 1,6.10^{-6}.

Picrate : $F_{décomp.}$ 100° (toluène); RMN du picrate (acétone D_{-6}, TMS) δ : 8,80 (protons benzéniques); 8 ($NH_2^{\oplus}$); 3 (CH du cycle); 1,40 à 2,23 (CH_2 + CH chaîne); 1,20 (CH_3).

Analyses : calculé % N 11,01; trouvé % N 10,90.

(*) Séance du 22 novembre 1976.

(1) (*a*) C. Glacet, G. Ricart et D. Couturier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 13 *b*, 1970, p. 38; (*b*) G. Ricart. D. Couturier et C. Glacet, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 519; (*c*) G. Ricart, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 615; (*d*) G. Ricart, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 2607; (*e*) G. Ricart et D. Couturier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 569.

(2) (*a*) M. Y. Shandala, M. D. Salomon et E. S. Waight, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 892; (*b*) K. Kotera, Y. Takano, A. Matsuura et K. Kitahonoki, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 539; (*c*) J. R. Dimmock et W. A. Turner, *Can. J. Chem.*, 51, 1973, p. 427; (*d*) L. Ferrero, M. Decouzon et M. Azzaro, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 4151; (*e*) L. Ferrero, M. Rouillard, M. Decouzon et M. Azzaro, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 131.

(3) (*a*) G. Alvernhe, S. Arsenyladis, R. Chabouni et A. Laurent, *Tetrahedron Letters*, 1975 p. 355 et références citées; (*b*) R. Bartnik et A. Laurent, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 173.

(4) J. P. Freeman, *Chem. Rev.*, 4, 1973, p. 283.

(5) S. Egushi et Y. Ishii, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 36, 1963, p. 1434.

(6) G. Alvernhe, *Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques*, Lyon, 1974.

(7) A. Hassner et F. W. Fowler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 2869.

(8) (*a*) S. L. Manatt, D. D. Elleman et S. J. Brois, J. *Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 2220; (*b*) A. Sauleau, J. Sauleau, H. Bourget et J. Huet, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 473; (*c*) K. Kotera, S. Miyazaki, H. Takahashi, T. Okada et K. Kitahonoki, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 3681.

Laboratoire de Chimie Organique I,
Université des Sciences et Techniques
de Lille,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Élimination d'hydrure de lithium lors de l'action d'un organolithien sur les imines : obtention d'amines secondaires à groupements ramifiés.* Note (*) de **Léang Hu, Bernard Mauzé** et **Léone Miginiac** présentée par M. Henri Normant.

Dans certaines conditions expérimentales, les aminolithiens résultant de l'action d'un lithien sur des imines de structure variée, donnent lieu à une élimination de LiH; le lithien réagit à nouveau sur les imines ainsi formées, conduisant à des amines secondaires à groupements ramifiés.

An organolithium compound reacts with aldimines and ketimines to give aminolithium compounds which may undergo an LiH *elimination; the imines which are formed react with the organolithium compound to give rise to secondary amines with branched groups.*

Les lithiens saturés conduisent aisément à des amines secondaires **1**, par action à 20°C sur les aldimines énolisables ou non énolisables [([1]), ([2]), ([3])]; en effet, l'énolisation n'est à craindre ([4]) qu'avec des organométalliques moins réactifs, tels que les magnésiens saturés.

Lors de l'expérience suivante, nous avons obtenu deux autres composés **3** et **5**, à côté de l'amine **1** attendue :

$$(CH_3)_2CH-CH=N-CH(CH_3)-C_6H_5 + 2\,C_4H_9-Li$$

13

$$\xrightarrow[\text{éther ou hexane}]{20°C,\ 24\ h} \left\{ \begin{array}{ll} (CH_3)_2CH-CH(C_4H_9)-NH-CH(CH_3)-C_6H_5 & \mathbf{1},\ \text{Rdt } 59\,\%, \\ (CH_3)_2CH-CH(C_4H_9)-N=C(CH_3)-C_6H_5 & \mathbf{3},\ \text{Rdt } 14\,\%, \\ (CH_3)_2CH-CH(C_4H_9)-NH-C(C_4H_9)(CH_3)-C_6H_5 & \mathbf{5},\ \text{Rdt } 10\,\%. \end{array} \right.$$

La nature des composés **3** et **5** ainsi obtenus nous a conduits à envisager l'intervention, lors de l'action de C_4H_9Li sur une aldimine $R-CH=N-CH(R')(R'')$, de la suite réactionnelle :

$$R-CH=N-CH(R')(R'') + C_4H_9Li \longrightarrow C_4H_9-CH(R)-N(Li)-CH(R')(R'') \xrightarrow{H_2O} C_4H_9-CH(R)-NH-CH(R')(R'')\quad \mathbf{1}$$

$$C_4H_9-CH(R)-N(Li)-CH(R')(R'') \xrightarrow{-HLi} C_4H_9-C(R)=N-CH(R')(R'')\ \mathbf{2} \quad + \quad C_4H_9-CH(R)-N=C(R')(R'')\ \mathbf{3}$$

$$C_4H_9-C(R)=N-CH(R')(R'')\ \mathbf{2} \xrightarrow{C_4H_9Li} (C_4H_9)_2(R)C-N(Li)-CH(R')(R'') \xrightarrow{H_2O} R-C(C_4H_9)_2-NH-CH(R')(R'')\ \mathbf{4}$$

$$C_4H_9-CH(R)-N=C(R')(R'')\ \mathbf{3} \xrightarrow{C_4H_9Li} C_4H_9-CH(R)-N(Li)-C(C_4H_9)(R')(R'') \xrightarrow{H_2O} R-CH(C_4H_9)-NH-C(C_4H_9)(R')(R'')\ \mathbf{5}$$

Nous avons alors entrepris l'étude de l'action de C_4H_9Li sur une série d'aldimines [préparées selon ([8])] :

6 $C_6H_5-CH=N-C_6H_5$; **7** $(CH_3)_2CH-CH=N-CH_2-CH(CH_3)_2$;

8 $C_6H_5-CH=N-CH_3$; **9** $C_6H_5-CH=N-CH_2-CH(CH_3)_2$;

10 $C_6H_5-CH=N-CH_2-C_6H_5$; **11** $C_6H_5-CH=N-CH(CH_3)-C_6H_5$;

12 $(CH_3)_2CH-CH=N-CH_2-C_6H_5$;

13 $(CH_3)_2CH-CH=N-CH(CH_3)-C_6H_5$;

14 $(CH_3)_2CH-CH=N-CH(C_6H_5)_2$.

Action de C_4H_9Li sur les aldimines. — Des essais systématiques nous ont montré que la formation d'amines de type **4** ou **5** était favorisée en opérant avec un excès de C_4H_9Li (3 à 4 moles par mole d'aldimine) et en chauffant le milieu réactionnel à 68°C pendant 24 h (reflux de l'hexane, tableau I). L'emploi d'un éther-oxyde, choisi de manière à pouvoir réaliser les mêmes conditions expérimentales que ci-dessus, ne modifie pas les résultats observés au sein de l'hydrocarbure; la nature du solvant ne semble donc pas jouer un rôle significatif. Enfin, le remplacement de C_4H_9Li par d'autres lithiens tels que $(CH_3)_2$ $CH-CH_2Li$ et C_6H_5Li nous a conduits à des résultats tout à fait semblables.

Tableau I

	Imine	**1** (%)	**2** (%)	**3** (%)	**4** (%)	**5** (%)
6	$C_6H_5-CH=N-C_6H_5$	98	–	–	–	–
7	$(CH_3)_2CH-CH=N-CH_2-CH(CH_3)_2$	76	–	10	–	8
8	$C_6H_5-CH=N-CH_3$	62	–	–	10	25
9	$C_6H_5-CH=N-CH_2-CH(CH_3)_2$	65	–	–	24	6
10	$C_6H_5-CH=N-CH_2-C_6H_5$	25	–	4	–	40
11	$C_6H_5-CH=N-CH(CH_3)-C_6H_5$	65	–	2	14	11
12	$(CH_3)_2CH-CH=N-CH_2-C_6H_5$	19	–	4	–	51
13	$(CH_3)_2CH-CH=N-CH(CH_3)-C_6H_5$	37	–	3	–	39
14	$(CH_3)_2CH-CH=N-CH(C_6H_5)_2$	37	–	37	–	12 (*)

(*) Produit d'addition 1,4 : $(CH_3)_2CH-CH(C_4H_9)-N=C(C_6H_5)-C_6H_4-o.C_4H_9$, à l'exclusion du produit d'addition 1,2 [pour des additions du même type, *voir* ([7])].

Discussion des résultats. — (*a*) *La facilité de la réaction* dépend de la structure de l'aminolithien formé par addition de la première mole de lithien sur l'aldimine. On observe en effet une facilité croissante dans l'ordre :

- aminolithien dérivant de $R-CH=N-CH(R')(R'')$, R, R′ et R″ alcoyle;
- aminolithiens provenant de $C_6H_5-CH=N-CH(R')(R'')$, R′ et R″ alcoyle;
- aminolithiens issus de $R-CH=N-CH(R')-C_6H_5$, R et R′ alcoyle ou phényle.

(*b*) *L'orientation de l'élimination* dépend également de la nature des groupements sur l'aminolithien : lorsque R = alcoyle et R′ ou R″ = phényle, l'amine **5** se forme de préférence à l'amine **4**, vraisemblablement à cause de la conjugaison qui s'établit au niveau de

l'imine **3** (cas de **12**, **13**, **14**, par exemple); cependant, les effets stériques peuvent également influencer l'orientation de l'élimination et conduire à des mélanges.

(*c*) *Mécanisme réactionnel.* — Nos résultats montrent que l'on peut obtenir les différents produits prévus par le schéma réactionnel proposé plus haut.

Afin de confirmer ce schéma, nous avons traité par C_4H_9Li, pendant 24 h à 20°C, quelques amines de type **1** (tableau II); nous avons bien obtenu les composés **3** et **5** :

TABLEAU II

Amine	**1** récupérée (%)	**2** (%)	**3** (%)	**4** (%)	**5** (%)
$C_6H_5-CH(C_4H_9)-NH-CH_2-C_6H_5$ dérivant de **10**	55	–	5	–	20
$(CH_3)_2CH-CH(C_4H_9)-NH-CH_2-C_6H_5$ dérivant de **12**	80	–	–	–	16
$(CH_3)_2CH-CH(C_4H_9)-NH-CH(CH_3)-C_6H_5$ dérivant de **13**	57	–	3	–	35

L'hydrure de lithium libéré était théoriquement susceptible d'effectuer la réduction d'une certaine proportion de l'imine initiale $R-CH=N-CH\ (R')\ (R'')$ en amine $R-CH_2-NH-CH\ (R')\ (R'')$. En pratique, nous avons constaté qu'une telle amine ne se forme qu'en faible quantité ($\leq 8\ \%$), quelles que soient les conditions utilisées; ceci est vraisemblablement dû au fait que LiH ne réduit que difficilement la liaison C=N [(9), (10)]. Rappelons que lors de l'action de $(C_2H_5)_2\ N-Li$ sur une cétone, il a été observé (5) une élimination de LiH, explicable par un mécanisme concerté :

$$>C=O + H-CH(CH_3)-N(Li)-C_2H_5 \longrightarrow >CH-OLi + CH_3-CH=N-C_2H_5 .$$

Signalons également qu'un fait analogue a été remarqué au niveau d'amines primaires benzyliques dilithiées :

$$C_6H_5-CH(NH_2)-CH_3 \xrightarrow{RLi} C_6H_5-CH(NLi_2)-CH_3 \xrightarrow{-LiH} C_6H_5-C(=NLi)-CH_3 \xrightarrow{RLi} C_6H_5-C(NLi_2)(R)-CH_3$$

$$C_6H_5-C(=NLi)-CH_3 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5-CO-CH_3 \qquad C_6H_5-C(NLi_2)(R)-CH_3 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5-C\,(R)(CH_3)-NH_2$$

Contrairement à nos résultats, ces auteurs (6), n'ayant jamais pu observer d'élimination de LiH avec des amines secondaires $C_6H_5-CH_2-NH-R'$, considèrent comme indispensable la présence du motif $> CH-NLi_2$. Enfin, à la différence de leurs résultats (6), nous n'avons pas observé d'élimination de RLi (ou R′ Li ou R″ Li), concurremment à celle de LiH.

ACTION DE C_4H_9Li SUR LES CÉTIMINES. — Nous avons essayé de mettre en évidence une réaction analogue à partir de cétimines (tableau III).

TABLEAU III

	Cétimines	**1** (%)	3 (%)	**5** (%)
15	$(C_6H_5)(CH_3)C{=}N{-}C_2H_5$	45	–	–
16	$(C_6H_5)(CH_3)C{=}N{-}CH_2{-}CH(CH_3)_2$	60	–	–
17	$(C_6H_5)(CH_3)C{=}N{-}CH_2{-}C_6H_5$	–	6	34
18	$(C_6H_5)_2C{=}N{-}CH_3$	44	–	9
19	$(C_6H_5)_2C{=}N{-}C_2H_5$	60	–	–
20	$(C_6H_5)_2C{=}N{-}CH_2{-}CH(CH_3)_2$	65	–	–

Dans des conditions expérimentales semblables, la réaction paraît plus difficile à obtenir qu'avec les aldimines, sauf dans le cas de la cétimine **17**.

CONCLUSION. — Les résultats de cette étude montrent que lors de l'action d'un excès de lithien sur une imine, en opérant à reflux de l'hexane, il peut y avoir une élimination de LiH au niveau de l'aminolithien formé; une nouvelle addition du lithien sur les imines ainsi obtenues conduit à des amines, ce qui, dans certains cas, peut constituer une méthode intéressante de synthèse d'amines secondaires à groupements très ramifiés.

Remarque. — La structure des composés est en accord avec leurs constantes physiques, analyse élémentaire, spectres infrarouge et de RMN.

(*) Séance du 22 novembre 1976.

(1) J. HUET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 952.
(2) A. MARXER et M. HORVATH, *Helv. Chim. Acta*, 47, 1964, p. 1101.
(3) B. MAUZÉ et L. MIGINIAC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3832.
(4) G. STORK et S. R. DOWD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2178.
(5) G. WITTIG et H. REIFF, *Angew. Chem. Int. ed.*, 7, 1968, p. 7.
(6) H. G. RICHEY Jr et W. F. ERICKSON, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2187.
(7) H. GILMAN et J. E. KIRBY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 2252.
(8) R. TIOLLAIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 14, 1947, p. 716 et 959.
(9) N. G. GAYLORD, *Reduction with complex Metal Hydrides*, Interscience Publishers éd., New York, 1956, p. 103.
(10) M. FIESER et L. F. FIESER, *Reagents for Organic Synthesis*, J. Wiley and Sons éd., New York, 4, 1973, p. 304.

Laboratoire de Synthèse organique,
Groupe de Recherches
de Chimie organique,
Université de Poitiers,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86022 *Poitiers Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le système binaire eau-2 butanone. Mise en évidence d'un trihydrate.* Note (*) de **Jean-Claude Rosso** et **Luce Carbonnel**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des équilibres liquide-solide du système binaire eau-2 butanone (B) révèle l'existence d'un trihydrate qui se décompose péritectiquement à −66°C et participe à une eutexie stable à −88°C avec la butanone solide et une solution E_1. Lorsque le trihydrate ne cristallise pas, la glace et la butanone sont en équilibre métastable avec un liquide E_2 à −92°C. Une vaste zone de demixtion s'étend au-dessus d'une monotexie située à −8,5°C qui associe la glace et deux solutions non miscibles L et M.

Solid-liquid equilibria study in the binary system water-2 butanone (*B*) *is reported. One compound:* B.3 H_2O *is observed. It undergoes peritectic decomposition at* — 66,0°C *and gives stable eutectic reaction at* — 88,0°C *with solid B and liquid* E_1 (98,5 %). *If trihydrate does not crystallize, metastable eutexie occurs at* — 92°C *with solid B, ice and liquid* E_2 (97,5 %). *Monotexie is noted at* — 8,5°C *where solutions* M (31,5 % *and* L (83,5 %) *are in invariant equilibrium with ice.*

Poursuivant la recherche et l'identification d'hydrates-clathrates nouveaux, nous mettons en œuvre, après les éthers cycliques (1) et les hétérocycles azotés (2), des petites molécules linéaires mentionnées quelquefois parmi les générateurs de clathrates [(3) à (7)]. Parmi les composés carbonylés nous avons fait appel successivement à l'acétone (4), dont nous avons précisé le domaine du clathrate (X, 17 H_2O) et aux aldéhydes éthylique (5), propylique (6) et butyliques (7) pour lesquels nous avons respectivement signalé des tétrahydrates et deux clathrates de type II encore inconnus : X.17 H_2O pour le propanal et X.34 H_2O pour l'isobutanal.

C'est à la méthyl éthyl cétone que nous nous sommes ensuite adressés et c'est le diagramme de phases du système qu'elle constitue avec l'eau qui est décrit dans la présente Note.

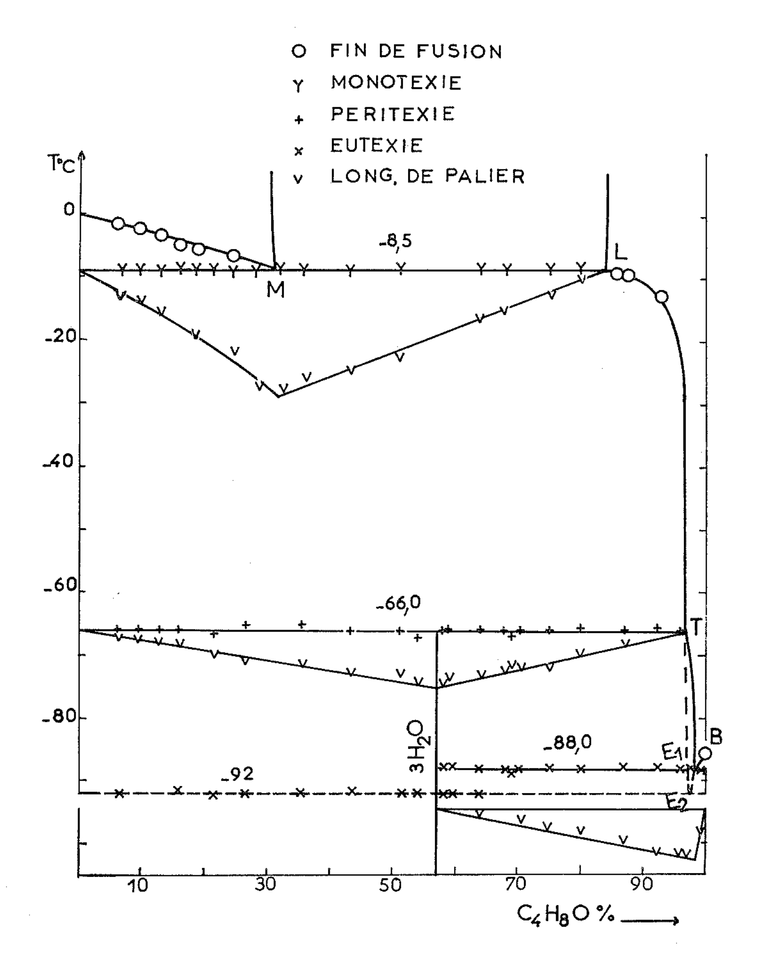
Ce binaire a fait l'objet d'un premier examen en 1960 (8) par I. Siegelman et C. H. Sorum. Sur le diagramme de phases proposé, on remarque une zone de demixtion à l'état liquide très étendue, s'appuyant sur une monotexie à −6,0°C, et une eutexie glace aux alentours de −90°C. Aucun hydrate n'y est visible. Nous avons repris cette étude par analyse thermique directe-différentielle pratiquée à l'échauffement sur des mélanges bien cristallisés, suivant des techniques souvent décrites (9), l'exploitation calorimétrique des invariants permettant, par construction graphique, de repérer et de formuler les phases intermédiaires.

La butanone utilisée est un produit « Carlo-Erba » qui cristallise aisément par trempe dans l'azote liquide et fond à −86,4°C conformément aux indications des tables de constantes (10). Ses solutions cristallisent également sans difficulté, donnant naissance à un hydrate dans les conditions que nous préciserons.

Le diagramme de phases obtenu est reproduit sur la figure, la composition pondérale est indiquée en abscisses, tandis que la température exprimée en degrés Celsius se trouve en ordonnées. On note la présence d'un trihydrate dont la mise en évidence repose sur l'examen des deux invariants auxquels il participe.

LES PHÉNOMÈNES INVARIANTS. — Ils sont au nombre de quatre, trois stables et un métastable, que nous analyserons par ordre de température croissant.

Les eutexies métastable $-92°C$ *et stable* $-88°C$. — Les courbes d'analyse thermique des mélanges de concentration inférieure à 65 % trempés dans l'azote liquide, montrent, à $-92°C$, un palier peu important dont la longueur croît avec la composition. Il s'agit d'un phénomène métastable qu'on peut faire disparaître facilement en interrompant



le chauffage dès que l'accident s'est manifesté et en pratiquant une seconde trempe. Le nouvel enregistrement de la montée en température montre qu'aucun accident thermique ne se produit pour les mélanges contenant moins de 57 % de cétone. Par contre, on note pour tous les mélanges d'une teneur supérieure que le phénomène est remplacé par un palier très net à $-88°C$. La construction triangulaire de Tammann, basée sur sa longueur, est reportée au bas de la figure et permet d'écrire la réaction eutectique stable qui se produit à cette température :

à $-88°C$: hydrate (57,2 %) + $B_{(s)} \xrightarrow{\text{échauffement}}$ Liq E_1 (98,5 %). L'invariant repéré à $-92°C$ est une eutexie métastable que nous pouvons écrire provisoirement :

à $-92°C$: glace + $B_{(s)} \xrightarrow{\text{échauffement}}$ Liq E_2.

La péritexie stable à $-66{,}0°C$. — Les courbes d'analyse thermique des mélanges de concentration inférieure à 97 % signalent toutes un accident important à $-66{,}0°C$. La longueur du palier croît jusqu'à 57 %, puis décroît comme le montre le triangle des effets thermiques tracé directement sous l'horizontale d'invariance. On en déduit la composition des trois phases qui participent à la décomposition péritectique de l'hydrate :

à $-66°C$: hydrate (57,2 %) $\xrightarrow{\text{échauffement}}$ glace + Liq T (97 %), et la formule de cette phase intermédiaire de composition pondérale 57,2 % = $C_4H_80.3\,H_20$.

La monotexie stable à $-8{,}5°C$. — Cet invariant longuement étudié par nos prédécesseurs [8], en examinant au refroidissement la zone de demixtion est indiqué par eux à $-6{,}0 \pm 0{,}5°C$ et la composition des solutions M et L en présence de glace, évaluée par prolongement des courbes d'équilibre liquide-liquide à $40{,}0 \pm 0{,}2$ % (M) et $78{,}0 \pm 0{,}2$ % (L).

L'exploitation de courbes d'analyse thermique des mélanges titrant moins de 85 % nous conduit à des résultats différents. En effet le palier de monotexie se situe à $-8{,}5°C$ et la construction graphique auquel il conduit, tracé à partir de cette horizontale donne d'autres compositions pour M et L. Pour nous, la réaction monotectique s'écrit :

à $-8{,}5°C$: glace + Liq L (83,5 %) $\xrightarrow{\text{échauffement}}$ Liq M (31,5 %).

LE LIQUIDUS. — Il comprend :

La branche de glace OM-LT, interrompue par la démixtion. Le tronçon OM est bien renseigné par les accidents de fin de fusion repérés sur les thermogrammes et décroît linéairement jusqu'à $-8{,}5°C$ ce qui précise la composition de la solution M. La portion LT s'abaisse d'abord lentement puis plonge verticalement jusqu'à $-66°C$. Elle se prolonge à l'état métastable en TE_2 lorsque le trihydrate ne cristallise pas.

La branche du trihydrate TE_1 est le lieu des solutions saturées en cette phase dont la solubilité varie très peu entre -66 et $-88°C$.

La branche de la butanone solide BE_1 très courte, de $-86{,}4$ à $-88°C$, se prolonge métastable en E_1E_2 lorsque l'hydrate ne se forme pas. Le point de concours des prolongements TE_2 et E_1E_2 à $-92°C$, température de l'eutexie métastable permet de donner la composition du liquide E_2 = 97,5 %.

TABLEAU

Nature de l'invariant	T (°C)	Composition pondérale (B %)	Réaction invariante au refroidissement
Eutexie stable E_1	$-88{,}0$	98,5	Liq E_1 → B.3 aq + $B_{(s)}$
Eutexie métastable E_2	-92	97,5	Liq E_2 → glace + $B_{(s)}$
Péritexie stable T	$-66{,}0$	97,0	Glace + Liq T → B.3 aq.
Monotexie M.L.	$-8{,}5$	{ M = 31,5 } { L = 83,5 }	Liq M → glace + Liq L

Nous n'avons pas examiné, la zone de démixtion à l'état liquide, notre but étant principalement de rechercher les hydrates. Si aucun clathrate n'est apparu dans ce système, un trihydrate inconnu s'y est manifesté. Il faut noter que nous avons déjà rencontré ce

degré d'hydratation. En effet, alors que l'isothiazole, l'isoxazole ([2]) et l'acétone ([4]) engendrent des clathrates de type II, le thiazole, l'oxazole ([2]), le diméthyl sulfoxyde ([11]) et la butanone forment des trihydrates dont la température de décomposition est très basse et dont nous tenterons d'expliquer la structure.

Le tableau rassemble les coordonnées des phases en équilibre invariant.

(*) Séance du 8 décembre 1976.

([1]) L. Carbonnel et J. C. Rosso, *J. Sol. State. Chem.*, 8, 1973, p. 304.
([2]) L. Carbonnel et J. C. Rosso, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 1043.
([3]) J. Kaloustian, J. C. Rosso, C. Caranoni et L. Carbonnel, *Rev. Chim. Min.*, 13, 1976, p. 334.
([4]) J. C. Rosso, C. Canals et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 699.
([5]) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 395.
([6]) J. C. Rosso, C. Caranoni et L. carbonnel, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 699.
([7]) J. C. Rosso, C. Caranoni et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 91.
([8]) I. Siegelman et C. H. Sorum, *Can. J. Chem.* 38, 1960, p. 2915.
([9]) A. P. Rollet et R. Bouaziz, *L'analyse thermique*, I, Masson, Paris, 1974.
([10]) *Handbook of Chemistry and Physics*, 54e éd., 1973-1974, C.R.C. press.
([11]) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 955.

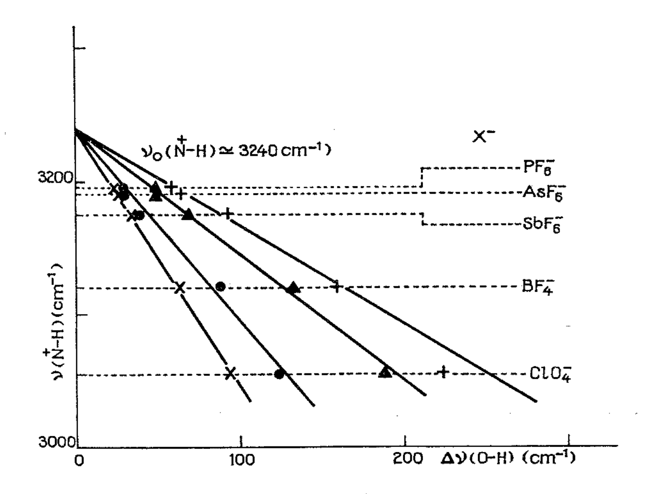
Laboratoire de Chimie physique minérale et macromoléculaire,
U.E.R. Scientifique de Luminy,
70, *route Léon-Lachamp,*
13288 *Marseille Cedex* 2.

CHIMIE PHYSIQUE. – *Estimation de la fréquence d'élongation du vibrateur* N^+-H *dans les cations trialcoylammonium.* Note (*) de **Edgar Moreno-Gonzalez, Michel Marraud** et **Jean Néel**, présentée par M. Georges Champetier.

Les sels de trialcoylammonium forment des paires ioniques qui persistent dans le chloroforme ou l'hexafluoro-isopropanol, et qui sont stabilisées par une liaison hydrogène $N^+-H...X^-$. La fréquence ν_0 (N^+-H) caractéristique de l'oscillateur N^+-H non perturbé a été atteinte par extrapolation en ayant recours à la corrélation de Bellamy. Dans le cas du cation tributylammonium, elle est égale à 3 240 cm^{-1}.

Trialkylammonium salts form ionic pairs in chloroform and hexafluoro-isopropanol solutions which are stabilized by a hydrogen bond $N^+-H...X^-$. *The* N^+-H *stretching vibration depends upon the nature of the anion* X^- *and the unperturbed frequency* ν_0 (N^+-H) *of the free* N^+-H *bond was extrapolated from a linear Bellamy relationship. It was estimated to be* 3,240 cm^{-1} *for the tributylammonium cation.*

L'étude spectrométrique du vibrateur N^+-H dans les cations trialcoylammonium se trouve compliquée par la présence d'un anion compensateur X^-. En outre, ces sels sont généralement peu solubles dans les solvants apolaires. Ces circonstances expliquent que



Relation entre la fréquence ν (N^+-H) du cation tributylammonium ($CHCl_3$, c : 0,1 mol. l^{-1}) et l'abaissement de fréquence $\Delta\nu$ (O—H) du groupe hydroxyle lié à l'anion X^-. Donneurs hydroxylés utilisés: méthanol (×), 2.6-diméthylphénol (●), phénol (▲), et hexafluoro-isopropanol (+).

la plupart des travaux expérimentaux concernent l'état solide [(1)-(7)] et que leur comportement en solution ait été principalement étudié par conductimétrie [(8)-(10)].

L'examen radiocristallographique des sels de trialcoylammonium montre que l'interaction entre les ions n'est pas purement ionique mais implique aussi une liaison hydrogène $N^+-H...X^-$ [(11)-(13)] qui est conservée dans les solvants peu polaires [(8)-(10)].

La persistance des paires d'ions empêche alors toute mesure directe de la fréquence $\nu_0 (N^+-H)$ du vibrateur N^+-H non perturbé. Les valeurs proposées par certains auteurs varient de 3 000 à 3 200 cm^{-1} [(1), (5), (6)], mais aucune détermination précise n'a été tentée.

Ci-après, nous décrivons une méthode qui nous a permis d'atteindre, par extrapolation, la fréquence $\nu_0 (N^+-H)$.

1. Fréquence de vibration $\nu (N^+-H)$ observée dans les sels de trialcoyl-ammonium. — Nous avons mesuré la fréquence de vibration $\nu (N^+-H)$ à partir des sels de formule générale $R_3N^+-H\ldots X^-$ où R = Me, Et, *n*-Bu et $X^- = Cl^-$, Br^-, I^-, IO_4^-, ClO_4^-, $B(C_6H_5)_4^-$, BF_4^-, SbF_6^-, AsF_6^-, PF_6^- et picrate⁻. Cette fréquence est comprise entre 2 300 et 3 300 cm^{-1} et la bande d'absorption correspondante disparaît par deutériation.

Les spectres ont été enregistrés avec un spectromètre « Perkin-Elmer » 421, à partir d'échantillons solides et de solutions dans le chloroforme (c = 0,1 mol.l^{-1}) ou dans l'hexafluoro-isopropanol (c = 2 mol.l^{-1}).

Les résultats de ces expériences sont rassemblés sur le tableau.

Tableau

Fréquences $\nu (N^+-H)$ (cm^{-1}) *des cations triméthylammonium et tributylammonium examinés à l'état solide ou en solution dans le chloroforme ou l'hexafluoro-isopropanol et associés à divers anions dont les rayons ioniques sont précisés*

Anion	Cl^- (a)	IO_4^- (a)	Br^- (a)	I^- (a)	ClO_4^-	BF^-	SbF_6^-	AsF_6^-	PF_6^-
Rayon ionique (Å).	1,81 (14)	3,19 (15)	1,95 (14)	2,16 (14)	2,90 (26)	2,17 (17)	3,22 (18)	3,13 (18)	2,94 (18)
$Me_3 N^+-H$.....	2 600 (b)	2 650 (b)	2 690 (b)	2 735 (b)	3 140 (b)	3 210 (b)	3 235 (b)	3 245 (b)	3 260 (b)
$Bu_3 N^+-H$.....	2 540 (b)	2 630 (b)	2 610 (b)	2 430 (b)	3 105 (b)	3 170 (b)	3 205 (b)	3 215 (b)	3 210 (b)
	2 450 (c)		2 540 (c)	2 620 (c)	3 055 (c)	3 120 (c)	3 175 (c)	3 190 (c)	3 195 (c)
				2 760 (d)		3 180 (d)			3 210 (d)

(a) Fréquence moyenne d'un massif d'absorption composite.
(b) Solide.
(c) Solvant = $CHCl_3$, c = 0,1 mol.l^{-1}.
(d) Solvant = $(CF_3)_2CHOH$, c = 2 mol.l^{-1}.

L'examen des spectres montre que la position et la forme des bandes d'absorption du vibrateur N^+-H dépendent de la nature de l'anion X^- (tableau). Dans le cas des halogénures, du périodate et du picrate, on observe une absorption composite en-dessous de 3 000 cm^{-1} dont la fréquence augmente du chlorure au bromure, puis à l'iodure.

Au contraire, les sels correspondant aux anions perfluorés, BF_4^-, SbF_6^-, AsF_6^- et PF_6^- sont caractérisés par des bandes $\nu (N^+-H)$ relativement fines dont les fréquences sont plus élevées (3 000 à 3 300 cm^{-1}).

La dissolution des sels dans un solvant peu polaire comme le chloroforme s'accompagne d'un abaissement systématique de la fréquence $\nu (N^+ - H)$ (tableau). Il est probable que la répulsion qui s'exerce, dans le cristal, entre charges de même nature, disparaît en solution; les deux ions peuvent alors se rapprocher et la liaison hydrogène qui les unit est ainsi plus intense.

La variation des fréquences $\nu (N^+ - H)$ avec la nature de X^-, qui confirme la persistance des paires d'ions dans le chloroforme et l'hexafluoro-isopropanol, ne semble pas directement liée au rayon ionique de X^- (tableau). Malgré la similitude des rayons de certains anions, les fréquences $\nu (N^+ - H)$ correspondantes sont très inégales. On constate, en outre, que les valeurs $\nu (N^+ - H)$ correspondant aux anions ClO_4^- et IO_4^- sont dans l'ordre inverse de celui des rayons anioniques. Il semble donc que d'autres facteurs comme l'inégale polarisation des liaisons Cl—O et I—O interviennent de façon déterminante. Enfin, on constate que les anions BF_4^-, SbF_6^-, AsF_6^- et PF_6^- sont ceux qui perturbent le moins le vibrateur $N^+ - H$.

2. Détermination de la fréquence $\nu_0 (N^+ - H)$ de l'oscillateur $N^+ - H$ libre. — Nous avons eu recours à un procédé indirect fondé sur la corrélation de Bellamy. Cette relation n'est observée que si les interactions que l'on compare sont de même nature. S'il en est ainsi pour la liaison hydrogène $N^+ - H \ldots X^-$ et celle qui s'établit entre les anions X^- et une molécule d'alcool [([19]), ([20])] ou de phénol [([21]), ([22])], on peut atteindre la valeur $\nu_0 (N^+ - H)$ en portant la variation de $\nu (N^+ - H)$ en fonction de l'abaissement $\Delta\nu (O - H)$ et en extrapolant la valeur nulle de $\Delta\nu (O - H)$.

Nous avons enregistré, dans le domaine de fréquences compris entre 2 900 et 3 700 cm^{-1}, les spectres d'absorption de solutions chloroformiques contenant l'anion sous forme de sel de tétrabutylammonium et le donneur de proton à des concentrations telles que le complexe formé soit du type 1 : 1 ([22]).

Les expériences ont été effectuées avec les anions ClO_4^-, BF_4^-, SbF_6^-, AsF_6^- et PF_6^- car la fréquence $\nu (N^+ - H)$ correspondante peut être mesurée avec précision. Les résultats de ces mesures sont représentés sur la figure. On constate que les points relatifs à un même donneur sont à peu près alignés et que les quatre droites convergent vers une même fréquence $\nu_0 (N^+ - H)$ caractéristique du vibrateur $N^+ - H$ libre dans l'ion tributylammonium. Cette valeur est proche de 3 240 cm^{-1}. Des expériences identiques faites avec des sels de triéthylammonium et de triméthylammonium ont conduit à des fréquences limites respectivement égales à 3 240 et 3 290 cm^{-1}.

(*) Séance du 8 décembre 1976.

([1]) B. Chenon et C. Sandorfy, *Can. J. Chem.*, 36, 1958, p. 1181.
([2]) C. Brissette et C. Sandorfy, *Can. J. Chem.*, 38, 1960, p. 34.
([3]) A. S. Kertes, H. Gutmann, O. Levy et G. Markovits, *Isr. J. Chem.*, 6, 1968, p. 463.
([4]) G. A. Neville et Z. R. Regnier, *Can. J. Chem.*, 47, 1969, p. 4229.
([5]) K. Nakanishi, F. Goto et M. Ohashi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 30, 1957, p. 403.
([6]) R. H. Nuttal, D. W. A. Sharp et T. C. Waddington, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 4955.
([7]) P. V. Huong et M. Schlaak, *Chem. Phys. Lett.*, 27, 1974, p. 111.
([8]) M. L. Junker et W. R. Gilkerson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 493.
([9]) M. C. Haulat et P. L. Huyskens, *J. Phys. Chem.*, 79, 1975, p. 1812.
([10]) U. Mayer, V. Gutmann et K. Kosters, *Monatsh. Chem.*, 107, 1976, p. 845.
([11]) F. Genet, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, 88, 1965, p. 463.
([12]) J. Lindgren et I. Olovsson, *Acta Crystallogr.*, série B, 24, 1968, p. 554.
([13]) G. M. Sheldrick et W. S. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, série B, 26, 1970, p. 1334.

([14]) L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1962, p. 514.
([15]) E. A. HAZLEWOOD, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.*, 98, 1937-1938, p. 439.
([16]) J. D. MC CULLOUGH, *Acta Crystallogr.*, 17, 1964, p. 1076.
([17]) D. S. BROWN, J. D. LEE et B. G. A. MELSON, *Acta Crystallogr.*, série B, 24, 1968, p. 730.
([18]) R. F. COPELAND, S. H. CONNER et E. A. MEYER, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 1288.
([19]) A. ALLERHAND et P. VON R. SCHLEYER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1233.
([20]) S. PETRUCCI et M. BATTISTINI, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 1181.
([21]) R. P. TAYLOR et I. D. KUNTZ, *J. Phys. Chem.*, 74, 1970, p. 4573.
([22]) P. BACELON, J. CORSET et C. DE LOZE, *Chem. Phys. Lett.*, 32, 1975, p. 458.

Laboratoire
de Chimie Physique macromoléculaire,
C.N.R.S., E.R.A. n° 23,
E.N.S.I.C.,
1, *rue Grandville,*
54042 *Nancy Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. – *L'effet Smith-Topley est-il un artefact ?* Note (*)
de **Gilles Bertrand, Michel Lallemant** et **Ginette Watelle-Marion,** transmise par M. Adolphe Pacault.

Ce phénomène, lié à la cinétique d'une déshydratation, est traduit par une courbe de vitesse en fonction de la pression qui présente deux extremums. Dans le contexte actuel de la cinétique hétérogène, l'effet Smith-Topley est considéré comme un artefact.

En tenant compte de plusieurs sources d'irréversibilité et du couplage des flux et des forces à l'interface, les auteurs montrent qu'en fait il s'agit d'un phénomène prévisible, général pour toute transformation endothermique où la phase condensée élimine un gaz.

The plot of this phenomenon, related to a dehydration, is a rate versus pressure curve with two extrema. In the present state of heterogeneous kinetics the Smith-Topley effect is regarded as an artefact. Account taken of several irreversibility sources, of flow coupling and interface forces, the authors show that, in fact, it is a phenomenon valid for any endothermic conversion where a gas is released by the condensed phase.

Smith et Topley signalèrent en 1931 ([1]) que la courbe représentant la vitesse de déshydratation de l'oxalate MnC_2O_4, 2 H_2O en fonction de la pression de vapeur d'eau présente deux extremums. Ce phénomène appelé effet Smith-Topley a suscité depuis beaucoup d'intérêt comme le prouve sa description dans de nombreux ouvrages généraux [([2]) à ([5])]. Retrouvé pour un grand nombre de déshydratations il est demeuré jusqu'à présent inexpliqué. Les modèles actuels de cinétique hétérogène [([5]) à ([7])], qui assimilent la température interfaciale à celle imposée dans le réacteur, ne proposent en effet que des lois de pression $V(P)_T$ linéaires ou homographiques. Cet effet ne reçut donc que des interprétations qualitatives reposant sur l'intervention de la phase solide et mettant plus particulièrement en cause l'état de désordre du solide produit. On constate de plus que toutes les données qui se rapportent à cet effet ne peuvent être réunies dans une même phénoménologie.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. – Les deux résultats suivants démentent la responsabilité de la phase solide et l'existence paradoxale d'un équilibre thermique au cours de l'évolution.

(*a*) L'effet Smith-Topley est retrouvé en étudiant l'évaporation des liquides (*fig.* 1 *a*) ([8]).

(*b*) L'endothermicité du changement d'état provoque un refroidissement non négligeable du liquide (tableau) : il existe donc un gradient thermique important au voisinage de l'interface dans la phase gazeuse.

TABLEAU

P (Torr)	49	21	7,9	5,5	3,5	1
ΔT (°C)	0,4	13,2	27,5	32,1	36,0	45

P désigne la pression d'éthanol imposée par le point froid.

ΔT l'écart entre la température du thermostat (27°C) et celle du liquide à l'interface.

Les valeurs expérimentales de ΔT interdisent d'assimiler la température de l'interface à celle imposée dans le réacteur. D'une manière plus générale, pour expliciter la vitesse d'évolution d'un système, il paraît nécessaire de distinguer les contraintes ou variables du milieu extérieur que l'expérimentateur contrôle, des réponses ou variables du système en évolution ([9]).

Établissement d'un modèle thermodynamique pour l'évaporation. — Un modèle est établi dans le cadre de la thermodynamique linéaire des processus irréversibles ([10]). En plus de la variation de potentiel chimique souvent considéré comme seule source d'irréversibilité, il retient aussi le gradient thermique et introduit des effets de couplage entre ces deux composantes de la production d'entropie.

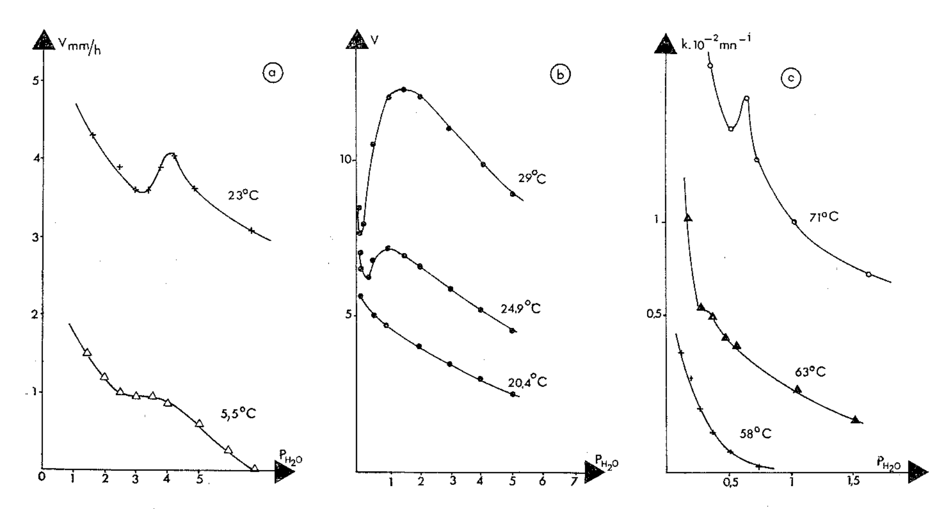


Fig. 1. — Courbes représentant la vitesse d'évolution d'un système en fonction de la pression de vapeur d'eau à plusieurs températures. (*a*) Évaporation de l'eau (courbes expérimentales). (*b*) Courbes V $(P)_T$ calculées pour le système eau_l-eau_g à partir de la relation (1). V est en unités arbitraires. (*c*) Déshydratation du sulfate Li_2SO_4, H_2O (courbes expérimentales). Les pressions sont exprimées en Torr.

Le calcul tient compte du fait que le transfert thermique s'effectue essentiellement par le gaz dont le coefficient de conductivité varie avec la pression dans le domaine exploré On aboutit finalement à l'expression suivante de la vitesse d'évaporation

$$V = -K\,r\,\mathrm{Ln}\frac{P}{P_S} + \beta\left[1 - \exp\left(-\frac{P}{\pi_0}\right)\right], \tag{1}$$

P_S, pression saturante à la température de l'interface;

K, coefficient; *r*, constante massique des gaz parfaits;

β, paramètre regroupant les coefficients phénoménologiques et un terme caractéristique du gradient thermique;

π_0 coefficient empirique caractérisant le comportement thermique du gaz dans un réacteur donné.

Le premier terme traduit la variation de potentiel chimique; le second provient du couplage des phénomènes irréversibles. Lorsque les contraintes se rapprochent des conditions de l'équilibre initial, l'importance de ce terme diminue par rapport au premier; ceci explique l'évolution progressive de la forme des courbes V $(P)_T$ représentatives de l'expression (1) (*fig.* 1 *b*).

Extension aux décompositions endothermiques solide-gaz. — Bien qu'établi pour un simple changement d'état, on s'aperçoit que ce modèle traduit en fait les caractères cinétiques essentiels des déshydratations (*fig.* 1 *c* et 2 *a*) qui sont, comme les évaporations,

des transformations endothermiques où la phase condensée élimine un gaz. Ce fait permet une interprétation d'ensemble des résultats expérimentaux dont on saisit alors l'unité.

Pour une réaction donnée, les valeurs des contraintes correspondant aux extremums des courbes V $(P)_T$ permettent le tracé d'un domaine de ralentissement (*fig.* 2 *b*). Comme les lois de pression V $(P)_T$, les lois de température V $(T)_P$ conduisent à des courbes qui présentent des points singuliers (*fig.* 2 *c*). Ceux-ci correspondent à des contraintes situées sur les limites de ce domaine de ralentissement, et expliquent l'existence de plusieurs valeurs de l'énergie d'activation apparente (*fig.* 2 *c*). Si l'on revient aux prévisions qui peuvent être déduites du modèle, on constate que la diminution de la valeur du paramètre β entraîne un rapprochement des extremums de la courbe V $(P)_T$. Or, cette diminution, liée à celles du couplage et du gradient thermique, est obtenue par amélioration des conditions de transfert ou réduction de la vitesse. L'expérience montre que ces conditions entraînent effectivement une réduction de l'aire du domaine de ralentissement.

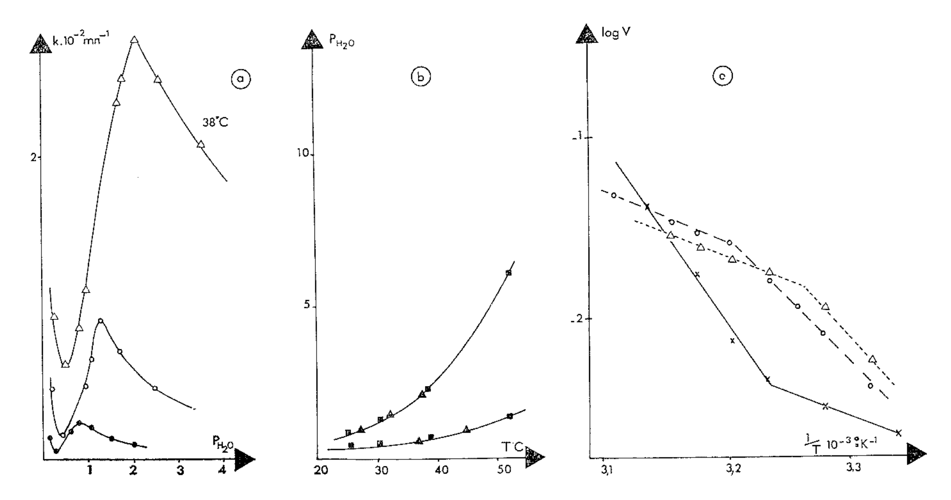


Fig. 2. — Déshydratation du sulfate de cuivre pentahydraté en trihydrate. (*a*) Faisceau de courbes V $(P)_T$. (*b*) Construction du domaine de ralentissement (lois de température ■ ; de pression ▲). (*c*) Diagramme d'Arrhénius. Les pressions sont exprimées en Torr.

Pour un ensemble de réactions on note que la position et l'aire de ce domaine dépendent de la quantité de chaleur mise en jeu par mole de sel déshydraté, ce qui est illustré par la comparaison des figures 1 *c* et 2 *a*.

En conclusion, l'effet Smith-Topley, considéré comme un artefact dans le cadre des modèles de cinétique hétérogène, est en fait la traduction d'un phénomène dû au couplage des flux et des forces qu'entraîne inévitablement toute mise hors d'équilibre d'un système. L'appréciation de l'importance du couplage permet de faire entrer dans un ensemble cohérent, en réduisant le nombre des interprétations, les divers aspects cinétiques des évolutions interfaciales endothermiques.

(*) Séance du 29 novembre 1976.

([1]) M. L. SMITH et B. TOPLEY, *Proc. Roy. Soc. London*, A. 134, 1931, p. 224; B. TOPLEY et M. L. SMITH *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 321.

([2]) W. E. GARNER, *Chemistry of the Solid State*, Butterworth Scientific Publications, London, 1955.

([3]) D. A. YOUNG, *Decomposition of Solids*, Pergamon Press, 1966.

([4]) B. DELMON, *Introduction à la Cinétique hétérogène*, Technip, Paris, 1969.

([5]) P. BARRET, *Cinétique hétérogène*, Gauthier-Villars, Paris, 1973.

([6]) W. D. SPENCER, et B. TOPLEY, *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 2633.

([7]) G. THOMAS, J. J. GARDET, J. J. GRUFFAT, B. TUILHOT et M. SOUSTELLE, *J. Chim. Phys.*, 69, 1972, p. 375.

([8]) G. BERTRAND, *Thèse Doctorat d'État*, Dijon, 1976.

([9]) A. PACAULT, P. DE KEPPER, P. HANUSSE et A. ROSSI, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 215.

([10]) G. BERTRAND, M. LALLEMANT et G. WATELLE, *Proc. 4th I.C.C.T.*, Montpellier, 1975.

([11]) G. BERTRAND, M. LALLEMANT et G. WATELLE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 1974, p. 1303.

([12]) G. BERTRAND, M. LALLEMANT et G. WATELLE, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 519.

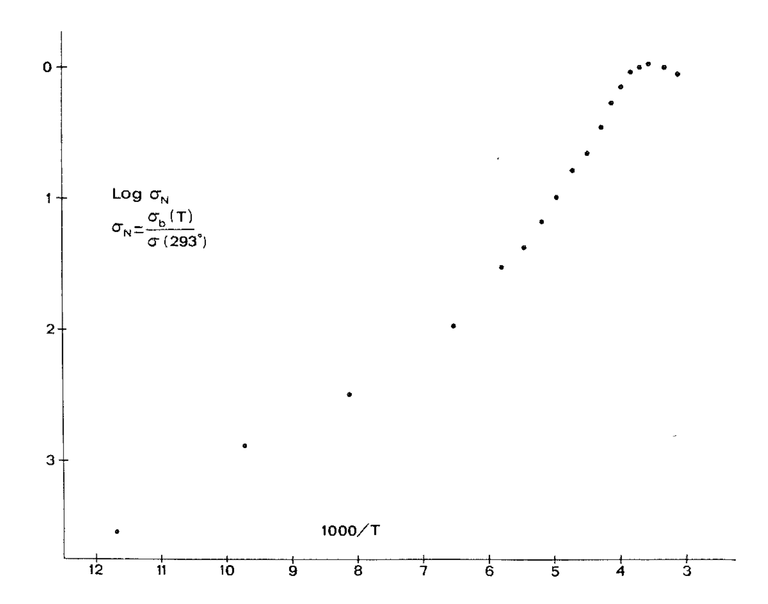
Laboratoire de Recherches
sur la Réactivité des Solides,
associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences Mirande,
21000 *Dijon.*

PHYSICOCHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques nouveaux complexes organiques à propriétés anisotropes.* Note (*) de **Gérard Brun**, **Serge Peytavin**, **Bernard Liautard**, **Maurice Maurin**, **Éliane Toreilles**, **Jean-Marc Fabre** et **Louis Giral**, présentée par M. Georges Champetier.

Les propriétés de nouveaux sels de TMTTF (tétraméthyltétrathiofulvalène) sont décrites. Les structures des composés $(TMTTF)_2BF_4$, $(TMTTF)_2ClO_4$, $(TMTTF)_2Br$ et $(TMTTF)_2SCN$ sont isomorphes. La conductivité électrique de chacun est déterminée en fonction de la température.

The properties of new TMTTF (*tetramethyltetrathiofulvalene*) *salts are described. The structures of the compounds* $(TMTTF)_2BF_4$, $(TMTTF)_2ClO_4$, $(TMTTF)_2Br$ *and* $(TMTTF)_2SCN$ *are isomophous. The electric conductivity of each salt was determined as a function of temperature.*

La mise en évidence récente des propriétés de conductivité électrique exceptionnelle du TTF-TCNQ (tétrathiofulvalène tétracyanoquinodiméthane) a renouvelé l'intérêt pour les sels organiques à transfert de charge, conducteurs électriques ([1]). Si les exemples de



composés formés d'empilements de radicaux TCNQ sont nombreux ([2]) les sels simples de radicaux ioniques ont été préparés plus récemment et leurs propriétés n'ont pas été aussi largement étudiées. Il s'agit essentiellement d'halogénures ou pseudohalogénures de TTF [([3]), ([4])], ils ont très souvent une stoechiométrie variable et fractionnaire. Au cours d'une étude semblable sur les sels de TMTTF (tétraméthyltétrathiofulvalène) nous avons préparé par cristallisation dans l'acétonitrile deux fluoborates d'aspect et de composition différents. Selon que la cristallisation est rapide ou lente nous obtenons des composés violet ou noir. Dans le premier cas la composition est mal définie et l'analyse révèle la présence de molécules de solvant : les cristaux sont isolants. Dans le second cas l'analyse

correspond à un sel de stoechiométrie parfaitement définie $(TMTTF)_2\ BF_4$; les cristaux ont la forme d'aiguilles parallélépipédiques allongées.

Les résultats de mesures de conductivité électrique effectuées sur un de ces cristaux (dimensions : $0{,}08 \times 0{,}02 \times 0{,}1$ cm) sont rassemblés sur la figure. La méthode utilisée est celle des quatre pointes : on mesure la chute ohmique dans le volume limité par des fils métalliques soudés sur l'échantillon; les résistances de contact de l'échantillon et des électrodes, ainsi que les surtensions éventuelles n'affectent pas la mesure, le courant dérivé dans le circuit de mesure est en effet très faible $\simeq 0{,}2 \times 10^{-5}$ A. La conductivité mesurée selon la direction d'allongement du cristal (axe *a*) est de $\simeq 20\ \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à la température ambiante. Selon une direction perpendiculaire (axe *b* ou *c*) elle est telle que $\sigma_{//}/\sigma_{\perp} = 100$. La bonne reproductibilité de ces mesures d'un échantillon à l'autre indique que la conductivité électrique est une propriété intrinsèque de ces cristaux. L'énergie d'activation mesurée à basse température est de l'ordre de $\Delta E = 0{,}08$ eV.

h	k	l	d_{obs}	d_{calc}	Ir	h	k	l	d_{obs}	d_{calc}	Ir
0	1	0	12,874	12,893	50	0	0	2	3,360	3,362	5
1	0	0	7,053	7,057	100	−1	1	2	3,310	3,311	60
1	−1	0	6,045	6,044	100	2	−2	0	3,021	3,022	40
0	−1	−1	5,847	5,849	10	1	4	−1	2,941	2,942	10
−1	−1	1	5,548	5,554	10	−2	3	1	2,663	2,666	5
1	2	0	4,896	4,903	10	1	4	1	2,570	2,572	10
−1	−2	1	4,557	4,560	10	2	4	−1	2,519	2,522	5
−2	0	0	3,528	3,528	20	0	−5	1	2,445	2,446	5
1	0	−2	3,498	3,499	70	1	−4	2	2,381	2,384	10
−1	−1	2	3,442	3,445	5	−1	5	1	2,286	2,287	15

L'étude radiocristallographique sur monocristal a révélé d'abord l'existence d'une macle sur la plupart des cristaux. C'est seulement après plusieurs essais que nous avons pu déterminer une symétrie triclinique et mesurer les paramètres de maille. Des affinements successifs utilisant les données du diagramme de poudre nous ont permis de préciser leurs valeurs soit :

$$a = 7{,}467 \pm 0{,}003\ \text{Å}, \quad b = 12{,}946 \pm 0{,}002\ \text{Å}, \quad c = 7{,}111 \pm 0{,}004\ \text{Å},$$

$$\alpha = 94{,}00 \pm 0{,}02^\circ, \quad \beta = 108{,}79 \pm 0{,}04^\circ, \quad \gamma = 85{,}56 \pm 0{,}02^\circ.$$

La mesure expérimentale de masse volumique par pycnométrie (méthode de flottation sur monocristal) donne un $\rho_{exp} = 1{,}55 \pm 0{,}1\ \text{g/cm}^3$. Cette valeur compte tenu du volume de la maille ($V = 648{,}19\ \text{Å}^3$) conduit à $Z = 1$ et à la masse volumique calculée $1{,}557\ \text{g/cm}^3$. Il n'est pas possible de préciser si la maille est centrée ou non centrée. Le tableau présente les distances réticulaires, intensités relatives et indexations caractéristiques du diagramme de diffraction X sur poudre de ce composé. Une étude complète de la structure est en cours.

Des mesures de RPE sur monocristal nous ont permis de mesurer l'anisotropie de g :

$$g_x = 2{,}0096, \quad g_y = 2{,}0115, \quad g_z = 2{,}0029,$$

et de vérifier que les molécules de TMTTF avaient une orientation identique dans le cristal et se trouvaient grossièrement empilées perpendiculairement à l'axe d'allongement

des aiguilles. Si ceci était rigoureusement vérifié on aurait une distance intermoléculaire de $c/2$ soit 3,55 Å.

Les premiers résultats d'autres préparations nous permettent d'indiquer que les composés $(TMTTF)_2\ ClO_4$, $(TMTTF)_2\ Br$, $(TMTTF)_2\ SCN$ ([5]) présentent des propriétés semblables de conductivité électrique avec des structures isomorphes.

On peut toutefois remarquer que les conductivités à la température ambiante pour les bromure et sulfocyanure sont plus élevées en valeur absolue ($\simeq 100\ \Omega^{-1}.\mathrm{cm}^{-1}$).

Les résultats de mesures électriques et magnétiques concernant ces composés seront publiés prochainement.

(La D.R.M.E. nous a apporté son support financier dans ces recherches).

(*) Séance du 8 décembre 1976.

([1]) P. Calas, J. M. Fabre, E. Toreilles et L. Giral, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 901 et P. Calas, J. M. Fabre, M. Kalife el Saleh, A. Mas, E. Toreilles et L. Giral, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 1037.

([2]) J. J. André et A. Bieber, *Ann. Phys.*, 1, 1976, p. 145-256.

([3]) F. Wudl, G. A. Thomas, D. E. Shafer et W. M. Walsh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 32 (1-4), 1976, p. 147-150.

([4]) M. Kalife El Saleh, J. M. Fabre, E. Toreilles et L. Giral, *Chem. Comm.*, 1976 (à paraître).

([5]) C. Fabre, H. Strezsleka, J. M. Fabre, E. Toreilles et G. Brun, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977 (à paraître).

Laboratoire de Chimie Minérale C,
E.R.A. n° 314, Chimie des Matériaux,
Université des Sciences
et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier Cedex*

et

Laboratoire de Chimie structurale organique
Université des Sciences
et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier Cedex.*

PHYSICOCHIMIE MOLÉCULAIRE ET MACROMOLÉCULAIRE. — *Effets volumiques résultant de l'interaction entre ions ou groupes électriquement chargés et solutés ou groupes hydrophobes. Effets se produisant dans les solutions d'ions moléculaires organiques, de polyélectrolytes, de micelles et de protéines.* Note (*) de **Raoul Zana,** transmise par M. Adolphe Pacault.

La diminution de volume qui accompagne la destructuration des molécules d'eau entourant les groupes alkyle lorsque ces derniers parviennent dans le voisinage immédiat d'ions ou des groupes chargés électriquement est utilisée pour expliquer différents effets volumiques observés dans les solutions d'ions moléculaires organiques (effet de la ramification et de la substitution), de polyélectrolytes et de micelles de détergents ioniques (fixation de contreions hydrophobes) et de protéines (effet de la dénaturation).

Various volume effects occurring in solutions of molecular ions (effect of branching and substitution), of polyelectrolytes and micelles of ionic detergents (binding of hydrophobic ions) and of proteins (denaturation) have been explained in terms of the volume contraction associated with the destructuration of the water molecules surrounding alkyl groups when these groups come or are close to ions or electrically charged groups.

Nous poursuivons dans cette Note l'interprétation de différents effets volumiques se produisant dans les solutions aqueuses comportant des ions ou groupes électriquement chargés et des groupes ou solutés hydrophobes [*voir* (1)].

1. SOLUTIONS D'IONS MOLÉCULAIRES ORGANIQUES. — (*a*) *Changements de volumes* ΔV_H *lors de la protonation des amines* $(CH_3)_{3-x} H_x N$ *avec* $0 < x \leqq 3$. — Les calculs approchés donnés dans (1) pour la méthylamine ont été étendus (2) à la diméthylamine et à la triméthylamine. Les ΔV_H calculés pour ces deux composés sont -5 et $-5{,}2$ cm^3/mole, respectivement. Ces valeurs se comparent favorablement aux résultats expérimentaux (3) : $-5{,}1$ et $-5{,}6$ cm^3/mole, respectivement. Ainsi la faible variation de ΔV_H observée en allant de la mono aux di et triméthylamine n'est que le résultat d'une compensation des variations de volume résultant de la fusion de l'eau structurée entourant les groupes méthyles, par la réduction de l'électrostriction de l'azote chargé causée par la présence de ces mêmes groupes.

Pour l'ion tétraméthylammonium (TMA) l'électrostriction résiduelle est pratiquement nulle car l'azote chargé est inaccessible aux molécules d'eau. De plus, l'azote central chargé a pour effet de réduire très fortement, sinon complètement, la structuration des molécules d'eau qui se produirait au contact des groupes méthyles, du fait des interactions hydrophobes. Par conséquent, il est vraisemblable que les molécules d'eau autour de l'ion TMA occupent un volume très voisin de celui qu'elles ont en l'absence de cet ion. On est dès lors conduit à prévoir des effets volumiques très faibles pour toutes les réactions ioniques intéressant l'ion TMA, ce qui explique son utilisation comme référence dans de nombreuses mesures d'effets volumiques (4) et dans les études d'association ionique par les méthodes de relaxation chimique (5).

(*b*) *Effet de la ramification du groupe alkyle sur le* ΔV_H *des ions alkylcarboxylate et sur le volume molaire partiel* $\bar{V}^0$ *de ces ions et des ions alkylammonium.* — Pour un groupe alkyle R comportant un nombre d'atomes de carbone *m* donné, on peut prévoir un effet de fusion d'autant plus important que R est plus ramifié au voisinage du groupe chargé.

Dans le cas des ions alkylcarboxylate, ΔV_H devrait donc augmenter, ou ce qui est la même chose, $\bar{V}^0(RCO_2^-)$ devrait diminuer [*voir* (1), équ. 2] lorsque le degré de ramification du groupe R augmente. Cet effet devrait être d'autant plus prononcé que la ramification intervient à une distance moins grande du groupe chargé.

Pour les ions *n*-alkylammonium une ramification du groupe alkyle au voisinage du groupe chargé se traduit par un accroissement de l'effet de fusion et également de la réduction d'électrostriction par rapport au groupe *n*-alkyle. Le second effet l'emportant sur le premier (1), la variation de $\bar{V}^0(RNH_3^+)$ avec la ramification sera à l'opposé de celle de $\bar{V}^0(RCO_2^-)$.

Ces diverses conséquences du modèle présenté dans la note précédente sont vérifiées par les résultats rapportés par différents auteurs [(2), (6)].

(*c*) *Effet de la longueur du groupe n-alkyle sur l'incrément de volume molaire partiel par groupe méthylène,* $\bar{V}^0(CH_2)$. — Les valeurs de $\bar{V}^0(CH_2)$ en fonction de la distance aux groupes fonctionnels OH, CO_2H, NH_2, NH_3^+, et CO_2^- ont été déterminées [(4), (7), (8)]. Pour les trois premiers groupes [(4), (7)], $\bar{V}^0(CH_2)$ est pratiquement constant et égal à 16 cm^3/mole. Par contre $\bar{V}^0(CH_2)$ augmente pour les ions *n*-alkylcarboxylate et diminue pour les ions *n*-alkylammonium avec la distance entre le groupe fonctionnel et le CH_2 considéré (8). Ces variations inverses ne sont qu'une manifestation supplémentaire du fait que pratiquement seul l'effet de fusion est observé dans les solutions comportant des ions *n*-alkylcarboxylate (1) (d'où une augmentation de $\bar{V}^0(CH_2)$ quand le CH_2 considéré est de plus en plus éloigné du groupe carboxylate) tandis que la réduction d'électrostriction l'emporte sur cet effet dans les solutions comportant des ions *n*-alkylammonium (2) (d'où une variation de $\bar{V}^0(CH_2)$ en sens opposé).

Il convient de noter que ce qui a été dit jusqu'ici dans cette Note et dans (1) n'est pas limité aux ions RCO_2^- et RNH_3^+. On peut considérer le comportement des ions RCO_2^- comme typique aux ions à faible électrostriction et celui des ions RNH_3^+ comme représentatif des ions à électrostriction forte.

(*d*) *Variation du volume molaire apparent* φ_v *des ions tetra n-alkylammonium* (TAA) *avec la concentration.* — Le φ_v des ions TAA, à l'exception de l'ion TMA, présente aux concentrations supérieures à 0,01 M une décroissance d'autant plus importante que la chaîne alkyle est plus longue (9). Parmi les différentes interprétations proposées pour expliquer cette observation, la plus souvent citée est celle d'une association (dimérisation) des ions TAA. Une explication fondée sur une fusion de l'eau autour des chaînes alkyle, sous l'influence des contreions se trouvant dans leur voisinage nous paraît beaucoup plus satisfaisante. Cet effet de fusion intervient parce qu'à chaque instant la distribution statistique des contreions fait qu'un certain nombre d'entre eux sont suffisamment proches des chaînes alkyle pour induire une fusion partielle de l'eau structurée entourant ces chaînes d'où une diminution de volume. La concentration à laquelle un tel effet se manifeste ne devrait pas beaucoup dépendre de la longueur de la chaîne alkyle, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux. La dimérisation postulée des ions TAA conduit au contraire à prévoir l'observation d'une décroissance de φ_v à une concentration d'autant plus faible que la chaîne est plus longue. L'association des ions TAA contribue vraisemblablement à la décroissance observée de φ_v mais seulement à des concentrations bien plus élevées que 0,01 M.

2. SOLUTIONS DE POLYÉLECTROLYTES ET SOLUTIONS MICELLAIRES DE DÉTERGENTS IONIQUES. — Les changements de volume ΔV_F associés à la fixation des contreions alcalins et TAA par différents polyions ont été mesurés [([4a]), ([10])]. Si l'on utilise pour les raisons données plus haut l'ion TMA comme référence (ΔV_F (TMA)) = 0) les ions alcalins donnent lieu à des $\Delta V_F > 0$ du fait de la libération de molécules d'eau qui étaient soumises à une forte électrostriction, tandis que des ΔV_F négatifs sont observés pour les ions TAA. Ce dernier effet a été attribué à une interaction hydrophobe (sans autre précision) entre l'ion TAA et le polyion ([10]). Une interprétation en terme d'effet de fusion induit par les sites chargés du polyion nous parait beaucoup probable. En effet lorsque les ions TAA arrivent au contact de ces sites (en général des groupes fonctionnels à faible électrostriction : CO_2^- ou SO_3^-), le recouvrement des cosphères se traduit par une fusion de l'eau structurée autour des ions TAA, d'où une contraction de volume croissante avec la longueur de la chaîne alkyle de l'ion TAA.

Un effet analogue existe pour les solutions micellaires de détergents ioniques. Pour ces systèmes le changement de volume ΔV_M associé à la micellisation est plus petit pour les sels détersifs d'ions TAA et plus grand pour les sels détersifs d'ions alcalins si l'on adopte l'ion TMA comme référence ([4b]). L'explication de ces différences est identique à celle donnée plus haut pour les solutions de polyélectrolytes. En effet une partie des contreions sont liés aux sites chargés des micelles. Ces derniers pourront donc induire une fusion de l'eau autour des ions TAA, d'où une contribution négative aux ΔV_M qui seront donc plus faibles que ceux relatifs aux ions alcalins.

3. SOLUTIONS DE PROTÉINES. — Sur la base des changements de volumes associés à la dissolution de petites molécules hydrophobes dans l'eau, de nombreux auteurs ([11]) s'attendaient lors de la dénaturation des protéines à des réductions de volume importantes. Or, les effets observés sont généralement faiblement négatifs ou positifs. L'explication de ces résultats tient d'abord au fait que les deux processus comparés plus haut ne sont pas identiques. Le premier comporte en effet une contribution géométrique importante qui n'intervient pratiquement pas pour le second ([2]). D'autre part, au cours de la dénaturation, les groupes hydrophobes de la protéine sont transférés de régions hydrophobes à un environnement aqueux, où ils se trouvent proches de groupes chargés (NH_3^+, CO_2^-, ...) appartenant à d'autres résidus amino-acides. Ces derniers vont empêcher la restructuration de l'eau autour des groupes hydrophobes en raison de l'effet de fusion invoqué plus haut. On comprend dès lors que l'exposition de ces groupes aux molécules d'eau qui accompagne la dénaturation ne donne lieu qu'à des changements de volume faibles.

(*) Séance du 8 novembre 1976.

([1]) R. ZANA, *Comptes rendus*, 284, série D, 1977, p. 159.

([2]) R. ZANA, manuscrit soumis pour publication.

([3]) S. CABANI, G. CONTI et L. LEPORI, *J. Phys. Chem.*, 78, 1974, p. 1030.

([4]) (*a*) U. P. STRAUSS et Y. P. LEUNG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1467; C. TONDRE et R. ZANA, *J. Phys. Chem.*, 76, 1972, p. 3451; (*b*) R. ZANA et K. KALE, *J. Colloid Interface Sci.* (sous presse).

([5]) M. EIGEN, *Pure Appl. Chem.*, 6, 1963, p. 97; C. TONDRE et R. ZANA, *J. Phys. Chem.*, 10, 1971, p. 2365 et *Biophys. Chem.*, 1, 1974, p. 367.

([6]) M. SAKURAI, T. KOMATSU et T. NAKAGAWA, *J. Sol. Chem.*, 4, 1975, p. 511.

([7]) M. FRIEDMAN et A. SCHERAGA, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 3795; H. HOILAND, *Acta Chim. Scand.*, A 28, 1974, p. 699.

([8]) M. SAKURAI, T. KOMATSU et T. NAKAGAWA, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 48, 1975, p. 2345.

(9) L. Laliberté et B. Conway, *J. Phys. Chem.*, 74, 1970, p. 4116.

(10) J. Komiyama, Y. Takeda, M. Ando et T. Iijima, *Polymer*, 15, 1974, p. 568.

(11) J. F. Brandts, R. Oliveira et C. Westwort, *Biochemistry*, 10, 1970, p. 1038; S. Hawley, *ibid.*, 10, 1970, p. 2436.

C.N.R.S.,
Centre de Recherches
sur les Macromolécules,
6, *rue Boussingault,*
67083 *Strasbourg.*

CATALYSE. — *Transformation du propylène en acrylonitrile par le monoxyde d'azote en présence de catalyseur à base d'oxyde de nickel sur alumine.* Note (*) de **Farouk Zidan, Gérard Pajonk, Jean-Eugène Germain** et **Stanislas-Jean Teichner,** présentée par M. Georges Champetier.

Le propylène réagit vers 400°C avec le monoxyde d'azote pour donner l'acrylonitrile avec une sélectivité proche de 80 % au contact du catalyseur 2 $NiO-Al_2O_3$. Le mécanisme réactionnel du type « rédox », implique la formation de l'acrylonitrile par la réaction entre les radicaux allyliques déshydrogénés résultant de la réduction du catalyseur par le propylène et l'azote atomique provenant de la dissociation de NO qui réoxyde le catalyseur.

Propylene reacts at 400°C *with nitrogen oxide to give acrylonitrile with a selectivity of* 80 % *on a catalyst* 2 $NiO-Al_2O_3$. *The reaction mechanism, of « redox » type, implies the formation of acrylonitrile by reaction between dehydrogenated allyl radicals resulting from the reduction of the catalyst by propylene and atomic nitrogen, coming from the dissociation of* NO *which reoxidizes the catalyst.*

La préparation industrielle de l'acrylonitrile à partir du propylène fait appel au mélange NH_3+O_2 ou NH_3+air et à des catalyseurs composites du type Bi-Mo-O ou Sb-Sn-O ([1]) principalement. Cependant ces procédés nécessitent une élimination de l'excès d'ammoniac (par exemple, sous forme de sulfate d'ammonium) en vue d'éviter la polymérisation de l'acrylonitrile monomère formé et d'autres réactions secondaires telles que des condensations et également ils impliquent une évacuation efficace de la thermicité de la réaction (~ 123 kcal/mole de C_3H_3N).

Ces inconvénients sont éliminés si au lieu de mettre en œuvre le mélange conventionnel NH_3+O_2 il est fait appel au monoxyde d'azote.

La réaction d'ammoxydation du propène par NO a été étudiée sur un catalyseur 2 $NiO-Al_2O_3$ préparé par décomposition de l'hydroaluminate de nickel [([2]), ([3])] et qui a déjà été employé avec succès dans les réactions d'oxydation partielle de l'isobutylène ([3]) et de l'isobutane ([4]).

La réaction a été réalisée dans un microréacteur différentiel dynamique, à pression atmosphérique. L'analyse des gaz effluents a été faite par chromatographie en phase gazeuse à l'aide de chromatographes à catharomètre et à ionisation de flamme.

La sélectivité la plus élevée en acrylonitrile est enregistrée lorsque, avant toute réaction, le catalyseur subit un traitement d'activation à 410°C par un courant d'oxygène sec ou humide pendant 48 h. Un traitement supplémentaire qui consiste à faire passer sur le catalyseur un courant de propylène dilué dans le gaz porteur (hélium ou azote) à 410°C pendant 10 à 20 mn, permet d'atteindre l'état stationnaire plus rapidement tout en faisant diminuer fortement la réaction de dégradation de l'acrylonitrile en acétonitrile dans les premiers instants de la réaction ([5]).

Un deuxième facteur qui améliore la sélectivité en acrylonitrile est la teneur du mélange réactionnel en propylène. Les conditions opératoires les plus favorables semblent être les suivantes : composition du mélange réactionnel $NO-C_3H_6-He$ dans les rapports 1 : 9 : 5, débit global 1,8 l/h, température réactionnelle 410°C, masse de catalyseur 300 mg et temps de contact 0,28 s.

Dans ces conditions les produits principaux de la réaction à l'état stationnaire sont l'acrylonitrile, l'acétonitrile et le gaz carbonique. Ce dernier provient à la fois de la dégradation de l'acrylonitrile en acétonitrile, notamment lorsque le catalyseur n'est pas traité au préalable par le propylène et de la réaction d'oxydation totale du propylène, probablement par l'intermédiaire de l'acroléine. L'ammoniac, en très faibles quantités, a été détecté dans les gaz effluents et il a été observé la présence de nickel métallique au sein de la masse catalytique après la réaction.

TABLEAU I

Sélectivités catalytiques à 410°C;
A, *après* 10 *mn de fonctionnement du catalyseur*, B, *à l'état stationnaire*

Essai	Traitement d'activation	Durée du traitement	Durée nécessaire pour atteindre l'état stationnaire	$S_{C_3H_3N}$ ([a]) A	B	$S_{C_2H_3N}$ ([a]) A	B	S_{CO_2} ([a]) ([b]) A	B
1..........	–	–	120 mn	3,5	71	60,6	8,5	31,2	20,1
2..........	O_2	48	60 mn	34,3	75,0	36,8	7,7	24,5	14,3
3..........	O_2 + C_3H_6	48 h 10 mn	35 mn	46,5	80,5	37,0	7,5	16,0	11,0
4..........	O_2 + C_3H_6	48 h 20 mn	35 mn	45,0	81,5	40,0	7,0	14,0	11,0
5..........	O_2 + NO	48 h 40 mn	70 mn	38,0	80,0	45,0	9,0	16,0	11,0

([a]) Sélectivité en pour-cent.
([b]) CO_2 provenant exclusivement de la réaction d'oxydation totale.

Le tableau I rassemble les sélectivités catalytiques, après 10 mn de fonctionnement et à l'état stationnaire, vis-à-vis des produits de la réaction tels que l'acrylonitrile (C_3H_3N), l'acétonitrile (C_2H_3N) et le gaz carbonique provenant de l'oxydation totale, à 410°C.

Les résultats de ce tableau montrent notamment l'efficacité du traitement préalable du catalyseur par le propylène en vue d'éviter la dégradation oxydante de l'acrylonitrile dans les 10 premières minutes de fonctionnement et de réduire la durée nécessaire pour atteindre l'état stationnaire.

La réaction de dégradation de l'acrylonitrile en acétonitrile sur un catalyseur activé par l'oxygène humide a été mise en évidence de façon directe en envoyant sur celui-ci un mélange NO-C_3H_3N-He (1 : 2 : 12) à 410°C, comme l'atteste l'ensemble des résultats du tableau II.

La présence de nickel métallique, la formation de traces d'ammoniac et l'étude cinétique (*voir* plus loin) semblent montrer que le mécanisme réactionnel de la formation de l'acrylonitrile à partir du propylène et du monoxyde d'azote est du type « rédox » ([6]) et il est schématisé par les équations :

$$(1) \quad CH_2{=}CH-CH_3+\mathrm{Cat(ox)} \rightarrow CH_2{=}CH-CH\!\!< \;\rightarrow\; CH_2{=}CH-C\!\!\lessdot + \mathrm{Cat(réd)}.$$

$$(2) \quad \mathrm{Cat(réd)}+NO \rightarrow \mathrm{Cat(ox)}+N\,(\mathrm{atomique}).$$

La première équation traduit le même type de mécanisme que celui qui intervient dans l'ammoxydation du propylène par le mélange $NH_3 + O_2$ [7]. L'azote atomique qui se forme réagit avec le radical C_3H_3, dérivé de l'espèce π allylique, pour donner l'acrylonitrile [[1], [8], [9]]. La formation de l'azote atomique est attestée par la présence de traces d'ammoniac

TABLEAU II

Dégradation de l'acrylonitrile en acétonitrile à 410°C

Durée du fonctionnement du catalyseur (mn)	Ac C_2H_3N (10^{-6} mole/s/g)	$S_{C_2H_3N}$ [a]	Ac CO_2 (10^{-6} mole/s/g) [b]	S_{CO_2} [a] [b]	Conversion globale (%)
2	4,3	48,3	4,7	0	60
7	1,2	35,3	1,3	2,0	20
17	0,12	20,0	0,30	23,0	4,5
25	0,08	18,0	0,25	24,0	2,7
35	0,07	18,0	0,20	22,0	2,3
État stationnaire	0,07	17,0	0,22	24,0	2,3

([a]), ([b]) : *voir* tableau I.

dans les gaz effluents, le catalyseur étant incapable de réaliser la synthèse d'ammoniac à partir du mélange d'azote moléculaire et d'hydrogène mais la produisant, par contre, très aisément à partir du mélange de monoxyde d'azote et d'hydrogène. La vitesse de l'étape (1) s'écrit :

(3) $$\mathrm{Ac} = k_r \,.\, \mathrm{P}_{\mathrm{C_3H_6}} \,.\, \theta_{\mathrm{NO}},$$

car l'état d'oxydation du catalyseur dépend de la fraction de surface θ_{NO} recouverte par NO.

La vitesse de l'étape (2) s'écrit :

(4) $$v_0 = k_0 \,.\, \mathrm{P}_{\mathrm{NO}} (1 - \theta_{\mathrm{NO}})$$

(1-θ_{NO}) traduisant l'état de réduction du catalyseur.

A l'état stationnaire ces deux vitesses sont égales à condition que la vitesse de désorption de NO soit négligée devant sa vitesse de consommation par la réaction.

Finalement il vient

(5) $$\mathrm{Ac} = \frac{k_r\, k_0\, \mathrm{P}_{\mathrm{NO}}\, \mathrm{P}_{\mathrm{C_3H_6}}}{k_0\, \mathrm{P}_{\mathrm{NO}} + k_r\, \mathrm{P}_{\mathrm{C_3H_6}}},$$

dont la transformée linéaire est

(6) $$\frac{1}{\mathrm{Ac}} = \frac{1}{k_r\, \mathrm{P}_{\mathrm{C_3H_6}}} + \frac{1}{k_0\, \mathrm{P}_{\mathrm{NO}}}.$$

Il en résulte que la relation $1/\mathrm{Ac} = f(1/\mathrm{P}_{\mathrm{C_3H_6}})$ ou encore $1/\mathrm{Ac} = f(1/\mathrm{P}_{\mathrm{NO}})$ doit être représentée par une famille de droites parallèles. Les résultats expérimentaux suivent très bien ces relations [10]. Les constantes k_r et k_0, déterminées à 410°C, respectivement égales à $3,3 \,.\, 10^{-7}$ et $0,9 \,.\, 10^{-7}$ mole/sec/Torr/g sont bien du même ordre de grandeur comme l'exige le mécanisme « rédox ».

Les énergies apparentes d'activation vis-à-vis de la réaction de disparition du propylène et de la réaction de formation de l'acrylonitrile de l'acétonitrile et de CO_2 global ou encore de celui provenant de la dégradation de l'acrylonitrile en acétonitrile et finalement de CO_2 résultant de l'oxydation totale du propylène, ont été déterminées dans un domaine de températures compris entre 350 et 430°C et sont données dans le tableau III.

TABLEAU III

Énergies apparentes d'activation

$E_{C_3H_6}$ (kcal/mole)	$E_{C_3H_3N}$ (kcal/mole)	$E_{C_2H_3N}$ (kcal/mole)	E_{CO_2} global (kcal/mole)	E_{CO_2} dégradation de C_3H_3N (kcal/mole)	E_{CO_2} oxydation totale (kcal/mole)
19,5	21	12,5	9,5	11,0	8,0

Enfin, la réaction de transformation du propylène en acrylonitrile par le monoxyde d'azote au contact du catalyseur 2 $NiO-Al_2O_3$ ne fait pas intervenir l'acroléine comme l'étape intermédiaire, car l'essai de la transformation de l'acroléine par NO conduit à une très faible sélectivité (14 %) en acrylonitrile. Ce résultat fournit un argument supplémentaire en faveur du mécanisme faisant intervenir le radical allylique, issu de l'étape réductrice du catalyseur, réagissant avec l'azote atomique provenant de l'adsorption dissociative de NO, qui constitue l'étape oxydante du catalyseur.

(*) Séance du 29 novembre 1976.

(1) J. HUCKNALL, *Selective Oxidation of Hydrocarbons*, Academic Press, New York, 1974; T. DUMAS et W. BULANI, *Oxidation of Petrochemicals: Chemistry and Technology*, *Applied Science Publ.*, *éd.*, Londres, 1974; J. E. GERMAIN, *Catalytic Conversion of Hydrocarbons*, Academic Press, New York, 1969.

(2) E. SAMAANE et S.-J. TEICHNER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1927, 1934 et 1944.

(3) A. MULLER, F. JUILLET et S.-J. TEICHNER, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(4) G. MATIS, F. JUILLET et S.-J. TEICHNER, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(5) K. AYKAN, *J. Cat.*, 1968, 12, 281.

(6) P. MARS et D. W. VAN KREVELEN, *Chem. Eng. Sc.*, 3, 1954, p. 41.

(7) M. CATHALA et J.-E. GERMAIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2167.

(8) C. R. ADAMS et T. J. JENNINGS, *J. Cat.*, 2, 1963, p. 63 et 3, 1963, p. 549.

(9) G. C. A. SCHUIT, *Mem. Soc. Roy. Liège*, 6e série, 1971, 1, fasc. 4, p. 227.

(10) F. ZIDAN, *Thèse*, Lyon, 1976.

Université Claude-Bernard Lyon I,
L.A. C.N.R.S. n° 231
de catalyse appliquée
et cinétique hétérogène,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude des propriétés électrochimiques des amines conjuguées à l'état solide en tant que matières actives d'électrodes de générateurs électrochimiques secondaires.* Note (*) de **Jean-Francois Dufeu, Gérard Matricali, Momar Dieng** et **Michel Guillou,** présentée par M. Georges Champetier.

Les propriétés d'électrodes solides constituées d'un mélange d'amines conjuguées substituées, à l'état solide, et de noir de fumée ont été étudiées en présence d'une solution électrolytique aqueuse. En milieu chlorure de potassium 3 M, le diaminodurène et l'ortho-dianisidine donnent lieu à une réaction électrochimique réservible si on limite l'oxydation de ces matériaux. On a déterminé par méthodes chronoampérométrique et chronopotentiométrique les potentiels caractéristiques et les capacités faradaïques mises en œuvre aux électrodes envisagées.

Solid electrode features composed of a solid state mixture of substitued conjugated amines and lamp black were studied in the presence of an aqueous electrolytic solution—within 3 M *potassium chloride, durene diamine and orthodianisidine bring about a reversible electrochemical reaction if the oxidation of such materials is limited. The caracteristic potentials and faradaic capabilities of such electrodes were also determined.*

INTRODUCTION. — On s'est proposé de prospecter les possibilités offertes par les composés monomères à l'état solide en vue de leur utilisation comme matières actives d'électrodes de générateur électrochimique secondaire. Les matériaux sélectionnés doivent répondre à un certain nombre de critères notamment l'insolubilité dans le milieu électrolytique aussi bien sous forme réduite qu'oxydée, la réversibilité et la rapidité de leur système électrochimique. Une étude bibliographique systématique ([1]) a permis de retenir un certain nombre de composés susceptibles de satisfaire à ces impératifs, en particulier des dérivés quinoniques, des diamines conjuguées, des composés azoïques. Les dérivés benzoquinoniques et anthraquinoniques qui présentent des caractéristiques énergétiques particulièrement intéressantes ([2]) ont déjà été étudiés par ailleurs [([3]), ([4])]. Les composés azoïques ont également été envisagés sous cet angle bien que les résultats obtenus n'aient pas été publiés.

Les amines conjuguées ont déjà fait l'objet de nombreuses études en raison de l'intérêt qu'elles présentent sur le plan pratique dans l'industrie photographique et sur le plan théorique dans l'étude de certaines réactions biologiques d'oxydo-réduction pour lesquelles elles peuvent servir de modèles. Leur utilisation en tant que matières actives d'électrodes de générateur électrochimique secondaire n'a pas encore été envisagée car leur forme oxydée est souvent instable et s'hydrolyse pour donner naissance aux quinones correspondantes. Il semble qu'il soit possible de limiter cette hydrolyse et donc de stabiliser la forme oxydée de ces composés en substituant des atomes d'hydrogène par des groupements plus lourds tels que methyl ou methoxy ([5]). Dans cette note, quelques diamines conjuguées répondant à ce dernier critère ont été étudiées, notamment le tétramethyl paraphenylène diamine ou diaminodurène et le 3.3'-dimethoxybenzidine ou orthodianisidine.

MISE EN ŒUVRE DES MATÉRIAUX. — La connaissance de la solubilité et de la conductivité de la matière active est nécessaire pour déterminer la nature du milieu électrolytique et la structure de l'électrode qui seront les plus appropriées. La solubilité des composés électroactifs doit être faible afin d'éviter l'auto-décharge du générateur; une limite commu-

nément admise est la valeur de la solubilité des sels de plomb dans les accumulateurs traditionnels soit $0,5.10^{-5}$ à 9.10^{-5} moles/l. La solubilité des produits envisagés a été étudiée en milieu aqueux par spectroscopie ultraviolette en fonction du pH; elle n'est proche des limites définies précédemment qu'en milieu neutre. A pH = 7, le diaminodurène et l'ortho-dianisidine ont des solubilités respectives de 38.10^{-5} et de 11.10^{-5} moles/l. Ces valeurs un peu élevées peuvent toutefois être tolérées compte tenu de la conception de l'électrode utilisée qui limite la diffusion des espèces ([6]). Une solution de chlorure de potassium 3 M a été choisie comme électrolyte pour se trouver dans les conditions de pH souhaitées.

La réaction électrochimique globale mise en jeu est couplée faisant intervenir électrons et protons. La structure de l'électrode doit donc permettre l'accès de ces deux types de particules à tous les sites réactionnels définis par la matière active. La conductivité électronique des amines conjuguées étant faible, il est nécessaire de travailler sur des

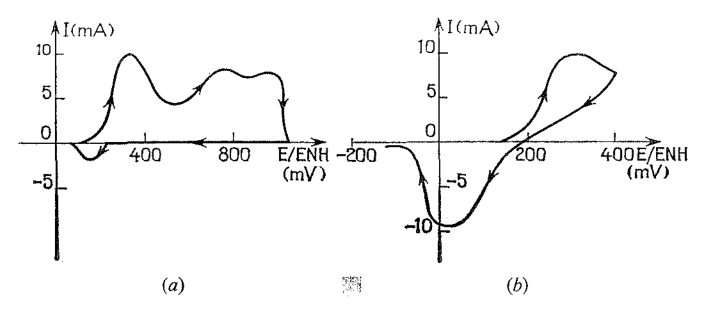


Fig. 1. — Courbes intensité-potentiel $i = f(E)$ du diaminodurène.
(*a*) Sans limitation de potentiel. (*b*) Avec limitation de potentiel.

électrodes constituées d'un mélange de matière active et de conducteur électronique. Ce conducteur électronique devra par ailleurs posséder une capacité de rétention vis-à-vis de l'électrolyte permettant d'assurer un contact triple : électron, proton, matière active. Des travaux récents ([7]) ont montré que l'utilisation de carbones de grande surface spécifique sous forme pulvérulente tels que le noir de fumée ou le noir d'acétylène permet d'obtenir des électrodes répondant à ces exigences. Le mélange constituant les électrodes utilisées contient également une faible proportion de « téflon » destiné à assurer une bonne tenue mécanique de celles-ci, une fois mises en forme par compression.

L'étude a été réalisée sur des échantillons contenant un mélange homogène de 120 mg de matière active, 130 mg de noir de fumée et 50 mg de « téflon », compressé en forme de pastille de 1 cm^2 de section sous 5 t/cm^2 pendant 10 mn. L'échantillon ainsi obtenu est introduit dans une cellule de mesure du type de celle proposée par R. Buvet et coll. ([8]) pour des études analogues où la pastille est en contact par l'une de ses surfaces avec un collecteur électrique et par l'autre avec la solution électrolytique.

L'étude électrochimique a été réalisée à température ambiante avec dégazage d'azote de la solution électrolytique en utilisant un montage à trois électrodes.

Résultats expérimentaux. — Des méthodes électrochimiques classiques ont été mises en œuvre pour obtenir les données nécessaires à caractériser énergétiquement les composés sélectionnés. Les mesures chronoampérométriques ont permis de déterminer les données

électrochimiques des composés étudiés (potentiel d'équilibre, réversibilité, rapidité), les mesures chronopotentiométriques ayant été utilisées pour la détermination des grandeurs énergétiques correspondantes (capacités effectives, rendements).

Nous nous sommes intéressés à la chronoampérométrie linéaire qui nous a permis de tracer les courbes intensité-potentiel $i = f(E)$ caractéristiques des composés amines sélectionnés. La vitesse de balayage a été choisie suffisamment faible (5 mV/mn) pour rendre négligeables les courants résiduels.

Les courbes présentées à la figure 1 montrent que si le balayage de potentiel s'étend à tout le domaine d'électroactivité, les transformations mises en jeu sur le diaminodurène se traduisent par plusieurs pics en oxydation et ne semblent pas réversibles. Par contre, une limitation du balayage en oxydation à +400 mV/ENH met en évidence une réaction réversible et rapide. Des observations identiques ont été réalisées sur l'ortho-dianisidine, l'oxydation devant être limitée à +700 mV/ENH.

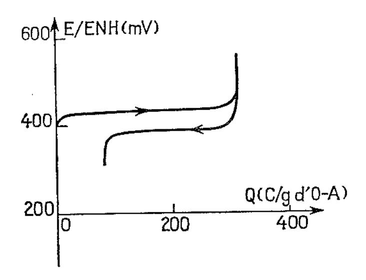


Fig. 2. — Courbe potentiel-capacité électrochimique $E = f(C)$ de l'ortho-dianisidine (OA).

L'intégration des surfaces des pics d'oxydation et de réduction du diamino durène obtenus par limitation de l'oxydation donnent des capacités faradaïques sensiblement identiques, ce qui traduit la bonne réversibilité du système. Pour l'ortho-dianisidine, le rendement de la réduction par rapport à l'oxydation précédente n'est que de l'ordre de 80 %. L'évolution des capacités mises en jeu au cours de cycles successifs paraît peu importante pour le diaminodurène alors qu'elle se traduit par une décroissance notable dans le cas de l'ortho-dianisidine.

Le potentiel caractéristique des composés mis en œuvre à l'état solide aux électrodes envisagées peut être exprimé (9) par

$$E_0 = (E_p^{red} + E_p^{ox})/2 \qquad \text{où} \quad E_p^{red} \quad \text{et} \quad E_p^{ox}$$

représentent respectivement les potentiels des sommets des pics de réduction et d'oxydation. Les valeurs obtenues par cette méthode sont +140 mV/ENH pour le diaminodurène et +405 mV/ENH pour l'ortho-dianisidine. Ces valeurs ont été confirmées par la mesure du potentiel à intensité nulle lors de balayage d'amplitude restreinte en tension ([7]) qui traduit l'équilibre de l'électrode quand coexistent les formes oxydées et réduites. Ces résultats sont corroborés par ailleurs par les données bibliographiques [([5]), ([10])].

L'étude chronopotentiométrique a permis de suivre les variations de potentiel de l'électrode en fonction de la quantité d'électricité qui l'a traversée pour une densité de courant imposée de 0,7 mA/cm² qui correspond environ à une intensité égale à C/20 A par rapport à la capacité théorique de l'électrode exprimée en ampère-heure, valeur

communément adoptée pour les intensités de charge et de décharge des éléments d'accumulateur [(3), (7)]. Lors des oxydations des produits étudiés, l'évolution du potentiel a été limitée aux valeurs définies précédemment. On remarque sur la figure 2 que les paliers sont pratiquement horizontaux ce qui est aussi vrai pour le diaminodurène et que l'hystérésis ΔE représentant l'écart de potentiel entre les paliers de réduction et d'oxydation est de l'ordre de 40 mV. Les potentiels mesurés, après réduction ou oxydation partielles des espèces en laissant se stabiliser l'électrode à intensité nulle confirment les valeurs E_0 déterminées précédemment. Les capacités obtenues lors de la première oxydation et exprimées en coulomb par gramme de matière active sont respectivement de 312 et de 450 C/g pour l'ortho-dianisidine et le diaminodurène, les rendements des réactions de réduction par rapport aux réactions d'oxydation étant respectivement 70 et 85 %.

(*) Séance du 29 novembre 1976.

(1) A. Kergreis, *Thèse Docteur ès-Sciences*, Université Paris VI, 1973.
(2) A. Kergreis, B. Auclair et M. Guillou, *Rev. Gén. Électricité*, 84, n° 4, 1975, p. 255.
(3) H. Alt, H. Binder, A. Kohling et G. Sandstede, *Electrochimica Acta*, 17, 1972, p. 873.
(4) G. Matricali, A. Kergreis, B. Auclair et M. Guillou, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 829.
(5) J. F. Willems et G. F. van Veelen, *Phot. Sc. and Eng.*, 6, n° 1, 1962, p. 39.
(6) F. A. Schultz et T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.*, 10, 1965, p. 95.
(7) G. Matricali, M. Dieng, J. F. Dufeu et M. Guillou, *Electrochimica Acta*, 21, 1976, p. 943.
(8) F. Cristofini, R. de Surville, M. Josefowicz, L. T. Yu et R. Buvet, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1346.
(9) P. Gaillochet, *Thèse Docteur ès-Sciences*, Université Paris VI, 1975.
(10) F. G. Eggertsen et F. T. Weiss, *Anal. Chem.*, 28, n° 6, 1956, p. 1008.

Laboratoire de Thermodynamique
et d'Électrochimie des Matériaux,
Université Paris XII,
avenue du Général-de-Gaulle,
94010 *Créteil Cedex.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Quelques résultats préliminaires sur le comportement électrochimique de nodules marins polymétalliques.* Note (*) de **Jean Brenet, Jean-François Koenig** et **Patricia Rajcevich Gautier**, présentée par M. Gaston Charlot.

On a étudié le comportement électrochimique de quatre nodules marins polymétalliques. On donne les courbes $I = f(\varepsilon_h)$ de ces produits dans H_2SO_4 8 N ainsi que les courbes de réduction à courant constant. On montre qu'un traitement thermique préalable augmente la réactivité des produits et que les courbes intensiostatiques ont un aspect particulier selon l'origine des produits.

The electrochemical behaviour of four polymetallic nodules has been studied. The $I = f(\varepsilon_h)$ *and the intensiostatic reduction curves of these compounds in* H_2SO_4 8 N *are given. We also point out that the reactivity of these compounds increases with a previous thermal treatment and that the intensiostatic curves have a particular shape related to the sample's sources.*

Dans ce travail on a étudié quelques propriétés physicochimiques et la réduction électrochimique de quatre nodules marins que nous désignerons par A, B, C, D ([1]). Ces produits naturels examinés aux rayons X montrent une structure amorphe. On peut par contre,

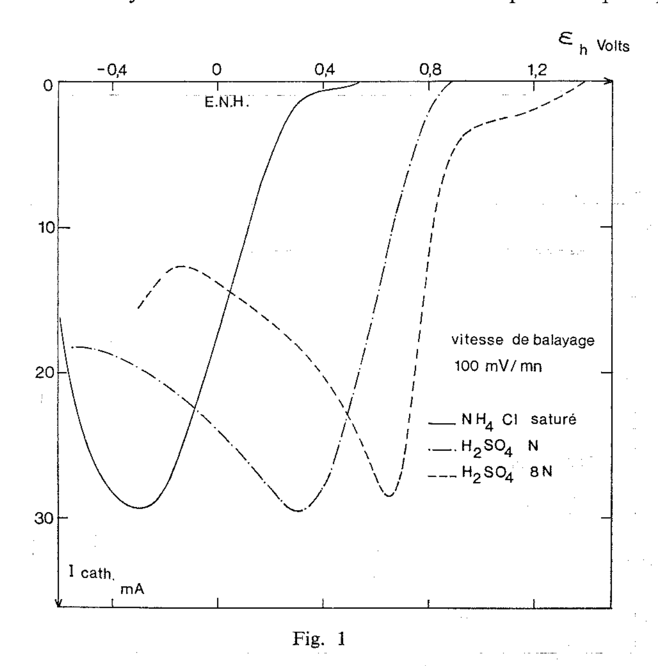
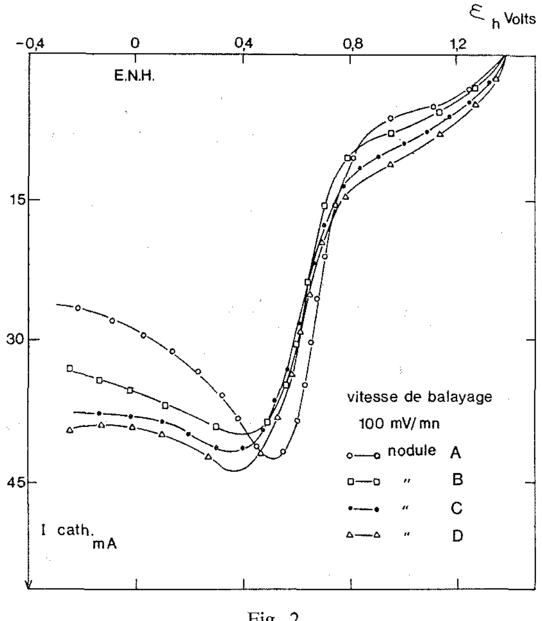


Fig. 1

après un traitement à 1 000°C, reconnaître dans les clichés, un certain nombre de raies correspondant sans doute à Fe_2O_3 (hexagonal « *a* » = 5,387 Å, α = 55,44°), α Mn_2O_3 (cubique « *a* » = 9,41 Å) et Fe_3O_4 (cubique « *a* » = 8,40 Å).

Enfin, les nodules analysés par thermogravimétrie sous air, montrent une importante perte de poids à une température inférieure à 250°C, résultant essentiellement de leur déshydratation. Les méthodes électrochimiques d'investigations utilisées ont été les méthodes potentiodynamique et intensiostatique, les montages employés sont classiques et le type



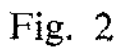


Fig. 2

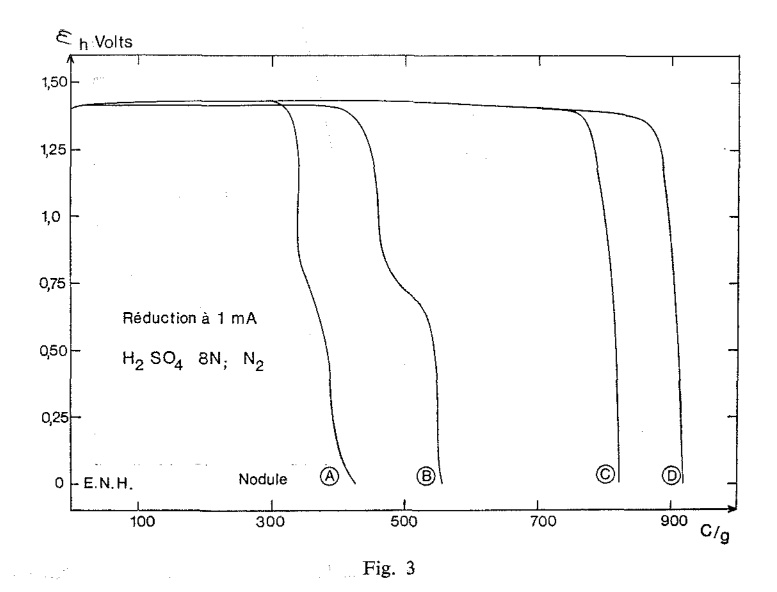


Fig. 3

d'électrode utilisé a été décrit dans une publication précédente ([2]). Il faut noter cependant que les poudres de nodules ont été mélangées avec 15 % de graphite de façon à les rendre suffisamment conductrices. Une étude rapide nous a montré que la masse de l'électrode utilisée n'avait que peu d'incidence sur les résultats pour peu qu'elle soit comprise entre 100 et 400 mg.

La figure 1 montre les courbes $I = f(\varepsilon_h)$ obtenues avec le nodule A étudié dans différents milieux. On constate suivant le milieu, de grandes différences des potentiels d'équilibres et des potentiels réactionnels. Cependant, l'allure des courbes est identique et les maximums d'intensités ont la même valeur. Si on traite les nodules dans un four à 150°C, pendant 2 h, on note une augmentation de la réactivité des électrodes. Cette augmentation est due vraisemblablement à un réarrangement de la structure du produit consistant en un départ d'eau moléculaire n'affectant pas les groupes OH qui existent sans doute dans ces produits.

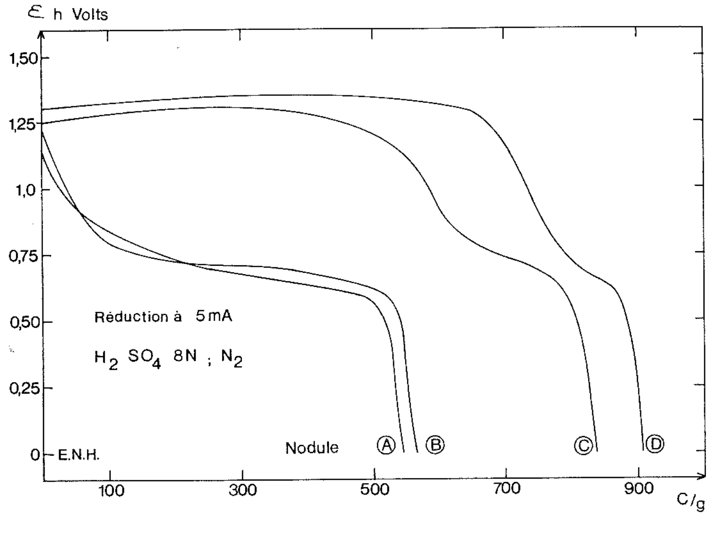


Fig. 4

La figure 2 montre les courbes $I = f(\varepsilon_h)$ obtenues dans H_2SO_4 8 N saturé en azote avec les nodules A, B, C et D, traités pendant 2 h à 150°C. Les potentiels d'équilibres des différents produits sont identiques (+1,39 V/ENH) ainsi que l'allure des courbes.

Les courbes intensiostatiques ont toutes été effectuées sur des nodules traités thermiquement, 2 h à 150°C, on a travaillé dans H_2SO_4 8 N et à diverses intensités du courant imposé (1, 2, 3, 4 et 5 mA). Les courbes de réduction à 1 mA (*fig.* 3) et à 5 mA (*fig.* 4) permettent de différencier nettement les nodules A et B des nodules C et D tant du point de vue de la longueur des paliers que du point de vue de l'évolution des courbes en fonction du courant de réduction. Les nodules A et B échangent en effet environ 500 C/g avant d'être complètement réduits, alors que les nodules C et D échangent environ 850 C/g. Les courbes de réduction des nodules A et B montrent deux paliers (+1,4 V et +0,75 V/ENH) du potentiel réactionnel, lorsqu'ils sont réduits à 1 mA. Ce comportement se retrouve pour les nodules C et D lorsque ceux-ci sont réduits à fort courant (5 mA).

Dans cette étude, qui à notre connaissance est la première portant sur les propriétés électrochimiques de nodules, nous avons déjà pu mettre en évidence un certain nombre de points qui nous paraissent intéressants.

Nous avons montré d'une part qu'un traitement thermique préalable à 150°C, augmentait la réactivité de ces corps et permettait de leur conférer un comportement électrochimique

intéressant; d'autre part, que l'on peut différencier dans le cas des nodules étudiés, deux types très nets de produits, en considérant les courbes intensiostatiques.

Il est évident que cette étude préliminaire doit être poursuivie sur un grand nombre d'échantillons mais dès maintenant nous pouvons penser que ces composés très complexes peuvent présenter un intérêt certain comme électrodes, dans des cellules de conversion d'énergie.

(*) Séance du 29 novembre 1976.

(1) Les nodules nous ont été fournis par le Centre des Faibles Radioactivités (nodule A) et par le Centre océanologique de Bretagne qui a effectué des prélèvements lors de campagnes dans le Pacifique Sud (nodule B) et dans le Pacifique Nord (nodules C et D).

(2) M. Beley et J. Brenet, *Electrochimica Acta*, 18, 1973, p. 1003-1011.

Laboratoire d'Électrochimie
et de Chimie physique du Corps solide,
E.R.A. au C.N.R.S., n° 468,
Université Louis-Pasteur,
4, *rue Blaise-Pascal,*
67070 *Strasbourg Cedex.*

CHIMIE DES SOLIDES. — *Un composé original de l'argent :* Cs_2AgF_6. Note (*)
de **Philippe Sorbe, Jean Grannec, Josik Portier** et **Paul Hagenmuller**,
présentée par M. Henri Moureu.

Une phase Cs_2AgF_6 a été préparée pour la première fois grâce à l'emploi d'une pression élevée de fluor. Elle possède une structure cubique de type K_2PtCl_6. L'étude magnétique semble indiquer la présence d'argent aux degrés d'oxydation + III et + V.

A Cs_2AgF_6 *phase has been prepared for the first time under high fluorine pressure. It crystallizes with the* K_2PtCl_6*-type structure. The magnetic study seems to show that silver is present both in the +III and +V oxidation states.*

Depuis quelques années de nombreuses études ont été consacrées aux composés fluorés des éléments de transition à degrés d'oxydation élevés. C'est ainsi que les degrés d'oxydation + IV du cobalt, du nickel et du cuivre ont pu être obtenus au sein de fluorures [(1) à (6)].

Il nous a semblé intéressant d'étendre ces travaux à la deuxième série des éléments de transition. Nous nous sommes donc fixés comme objectif la préparation de phases de type M_2AgF_6 sous très forte pression de fluor. En effet le degré d'oxydation maximal connu à ce jour pour l'argent était le degré + III obtenu par R. Hoppe et coll. dans des composés de formules $MAgF_4$ (M = Na, K, Rb, Cs) [(7), (8)] et Cs_2KAgF_6 (9).

Nous avons utilisé comme élément alcalin le césium qui, donnant avec le fluor des liaisons très ioniques, était susceptible de renforcer la covalence de la liaison argent-fluor et de stabiliser ainsi l'argent à son degré d'oxydation maximal.

Préparation. — Le mélange en proportions stoechiométriques des fluorures binaires CsF et AgF_2 est broyé en boîte à gants sèche, puis chauffé à 400° C sous 100 bar de fluor suivant le processus réactionnel :

$$2\,CsF + AgF_2 + F_2 \rightarrow Cs_2AgF_6.$$

Plusieurs recuits sous pression sont nécessaires pour obtenir une phase pure. Ces manipulations ont été réalisées dans l'unité de fluoration sous pression décrite précédemment (10).

Le produit obtenu est de couleur orange vif. Il est détruit instantanément par la vapeur d'eau atmosphérique. Par ailleurs il est extrêmement sensible à la lumière. Sous vide il perd du fluor dès la température ambiante. Ces propriétés exigent des précautions exceptionnelles dans la manipulation du produit obtenu.

L'analyse chimique confirme la formule Cs_2AgF_6 :

	% exp.	% théor.
F..........	23,1	23,37
Ag.........	22,5	22,12
Cs.........	54,4	54,51

Nous nous sommes efforcés également de préparer un homologue du rubidium Rb_2AgF_6. Les divers essais effectués jusqu'à 300 bar de pression n'ont pas permis d'isoler ce composé; nous avons obtenu un mélange de $RbAgF_4$ et RbF.

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — A température ordinaire la phase Cs_2AgF_6 cristallise dans le système cubique avec la structure K_2PtCl_6 (O_h^5, F *m* 3 *m*). L'indexation du spectre de diffraction X est donnée au tableau et permet de déterminer le paramètre de la maille cubique : $a = 8{,}907 \pm 0{,}003$ Å.

TABLEAU

h k l	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	I/I_0
1 1 1	5,142	5,12	MF
2 0 0	4,454	4,45	F
2 2 0	3,149	3,15	TF
2 2 2	2,571	2,569	F
4 0 0	2,227	2,219	MF
4 2 0	1,991	1,990	MF
4 2 2	1,818	1,814	MF
3 3 3 / 5 1 1	1,714	1,716	tf
4 4 0	1,575	1,574	Mf
4 4 2 / 6 0 0	1,484	1,483	MF
6 2 0	1,408	1,409	MF
6 2 2	1,343	1,344	Mf
4 4 4	1,286	1,283	tf
6 4 0	1,235	1,234	tf
6 4 2	1,190	1,190	F
8 4 0	0,9958	0,9948	f
8 4 2	0,9718	0,9719	f
6 6 4	0,9495	0,9494	f
10 2 0 / 8 6 2	0,8734	0,8734	f

ÉTUDE MAGNÉTIQUE. — Les mesures magnétiques réalisées sur Cs_2AgF_6 à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant de type « Foner » à basse température et d'une balance de Faraday à plus haute température ont donné des résultats à première vue surprenants. Quelle que soit la valeur du champ magnétique appliqué, la susceptibilité est très faible à toute température : $\chi_M = 10^{-3}$ u. e. m. C.G.S., ce qui laisse supposer que la phase étudiée est pratiquement diamagnétique. Or l'argent au degré d'oxydation +IV doit comporter sept électrons sur la couche 4 *d*. On devrait donc observer un paramagnétisme correspondant soit à un électron célibataire si l'argent est dans une configuration à spin faible soit à trois électrons s'il est dans une configuration à spin fort.

Le phénomène observé pourrait être dû à la présence simultanée d'argent aux degrés d'oxydation +III et +V, la formule de la phase obtenue étant alors $Cs_2Ag_{0,5}^{+III}Ag_{0,5}^{+V}F_6$. Dans cette hypothèse, le diamagnétisme du composé s'expliquerait par la présence de structures électroniques d^8 à spin faible ($t_{2g}^6e_g^2$) pour l'argent +III et d^6 à spin faible (t_{2g}^6) pour l'argent +V. La présence de l'argent au degré d'oxydation +III dans une configuration électronique à spin faible devrait entraîner une distorsion de type Jahn-Teller des octaèdres $(AgF_6)^{3-}$ due à la différence d'occupation des orbitales e_g du cation Ag^{3+}. Cette propriété pourrait laisser prévoir une distorsion de la maille de Cs_2AgF_6. En l'absence apparemment de celle-ci on peut penser que les octaèdres $(AgF_6)^{3-}$ et $(AgF_6)^{-}$ sont distribués statistiquement de telle sorte que la distorsion n'est pas observée par une méthode de caractérisation à grande distance.

Il faut signaler que l'on connaît des composés dans lesquels l'or, homologue de l'argent dans la colonne I B, comporte le degré d'oxydation +V; N. Bartlett et coll. ont en effet synthétisé en particulier $CsAuF_6$ ([11]). On peut penser cependant que la stabilité des composés possédant ce degré d'oxydation doit diminuer de l'or au cuivre.

Nous tenterons prochainement la synthèse d'autres composés de l'argent +V afin de vérifier les hypothèses précédentes.

(*) Séance du 8 décembre 1976.

([1]) W. KLEMM, W. BRANDT et R. HOPPE, *Z. anorg. allg. Chem.*, 308, 1961, p. 179.
([2]) J. W. QUAIL et G. A. RIVETT, *Can. J. Chem.*, 50, 1972, p. 2447.
([3]) H. BODE et E. VOSS, *Z. anorg. allg. Chem*, 286, 1956, p. 136.
([4]) R. BOUGON, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 681.
([5]) P. SORBE, J. GRANNEC, J. PORTIER et P. HAGENMULLER, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 663.
([6]) J. GRANNEC, P. SORBE, J. PORTIER, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 441.
([7]) R. HOPPE, *Z. anorg. allg. Chem.*, 292, 1957, p. 28.
([8]) R. HOPPE et R. HOMANN, *Z. anorg. allg. Chem.*, 379, 1970, p. 193.
([9]) R. HOPPE et R. HOMANN, *Naturwissenschaften*, 53, 1966, p. 501.
([10]) J. GRANNEC, L. LOZANO, P. SORBE, J. PORTIER et P. HAGENMULLER, *J. Fluorine Chem.*, 6, 1975, p. 267.
([11]) K. LEARY et N. BARTLETT, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1972, p. 903.

Laboratoire de Chimie
du Solide du C.N.R.S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération.*
33405 *Talence Cedex.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Détermination des énergies interfaciales (joints de grains, martensite) et de l'influence des impuretés au moyen des constantes d'autodiffusion. Application au cas d'un alliage fer-chrome.* Note de **Léo Vincent, Bernard Coquillet, Anne-Marie Huntz** et **Pierre Guiraldenq** présentée par M. André Guinier.

La détermination de l'énergie moyenne des joints de grains par la relation de Borisov permet une approche originale de l'influence des impuretés dans les interfaces.

L'application au cas d'un alliage binaire Fer-Chrome, de teneur en chrome voisine du minimum de la boucle γ, permet de caractériser les joints de grains de ferrite, les interfaces martensitiques, ou encore les anciens joints de grains austéniques.

The determination of mean grain boundary energy by the Borisov approach enables an original approach to the influence of impurities in those interfaces. This is applied to a binary iron-chromium alloy so as to characterize three interfaces : ferritic, martensitic or austenitic (prior grain boundaries).

I. En vue de relier les faciès de fissuration par fatigue d'alliages fer-chrome [(1), (2)] aux défauts actifs du matériau, nous avons voulu préciser l'ordre de grandeur des énergies moyennes des interfaces, en tenant compte en particulier des ségrégations. Nous utilisons pour cela les résultats d'autodiffusion obtenus par radiotraceurs; sur un cas précis (Fe-8 % pds Cr) nous déterminons un coefficient de perturbation sur la diffusion dans les interfaces, dû à l'influence des impuretés présentes.

TABLEAU

Analyse chimique de l'alliage étudié

C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr	O	N
0,005	0	0,003	0,005	n. d.	0,018	*7,8*	0,070	0,009

II. Énergie moyenne d'un interface. — Considérant la mobilité relative D_j/D_v des atomes au niveau d'un joint et dans le volume comme une caractéristique des défauts liés à ces deux milieux, Borisov et coll. (3) ont proposé un calcul global de l'énergie moyenne E_j d'un joint de grains. E_j s'exprime par la relation

$$E_j = \frac{kT}{\alpha\delta^2}\left[\operatorname{Log}\frac{D_j \times 2a}{D_v}\,\frac{1}{\delta\lambda^\alpha} - \operatorname{Log} m\right], \tag{1}$$

avec :

$D_v = D_{0v} \exp(-Q_v/RT)$ = coefficient de diffusion en volume;

$D_j \times 2a = D_{0j}.2a \exp(-Q_j/RT)$; D_j, coefficient de diffusion intergranulaire;

k, constante de Bolztman = R/N;

α, constante égale à 1 (mécanisme instertitiel), à 2 (mécanisme lacunaire);

δ, distance atomique moyenne à l'équilibre,

λ, terme tenant compte de la fréquence normale de vibration des atomes dans le joint (voisin de 1);

m, nombre de couches atomiques formant le joint (voisin de 1).

Pour l'exprimer sous une forme plus générale en fonction de la température, l'un de nous (4) a montré que le mécanisme d'autodiffusion intergranulaire pouvait être considéré, à juste titre, comme lacunaire et que la largeur du joint 2 a et la distance atomique moyenne à l'équilibre δ sont du même ordre de grandeur que le paramètre de la maille cristalline. (1) s'écrit alors :

$$E_j = \frac{k}{2\delta^2} \operatorname{Log} \frac{D_{0j}}{D_{0v}} T + \frac{1}{2N\delta^2}(Q_v - Q_j). \tag{2}$$

Dans le cas des métaux c. c. ou c. f. c. (4), pour lesquels on a $D_{0j}/D_{0v} = 1$, (2) devient

$$E_j = \frac{1}{2N\delta^2}(Q_v - Q_j) = E_{j0}. \tag{3}$$

Rôle des impuretés. — Pour tenir compte des impuretés présentes aux joints qui doivent modifier nécessairement les sauts atomiques en autodiffusion intergranulaire, nous proposons de définir un coefficient de perturbation de l'autodiffusion du radio-élément :

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right), \tag{4}$$

où ΔH représente l'enthalpie globale d'interaction entre toutes les impuretés et le radio-élément diffusant dans les joints de grains. Une valeur positive de ΔH correspond à une répulsion entre les impuretés et le traceur. Le coefficient de diffusion aux joints des grains, mesuré expérimentalement, représente alors la quantité

$$D_j \times 2a \times \mu.$$

L'énergie moyenne définie à partir de l'autodiffusion pour un joint ou un interface perturbés par les impuretés s'écrit :

$$E_j = E_{j0} - \frac{\Delta H}{2\delta^2 N} + \frac{k \operatorname{Log} \mu_0}{2\delta^2} T. \tag{5}$$

A partir de la courbe expérimentale donnant l'énergie d'un joint en fonction de la température, et en considérant la partie linéaire pour laquelle s'applique (5), on calcule

$$\mu_0 = \exp \frac{2p\delta^2}{k}, \tag{6}$$

où p est la pente de la courbe expérimentale.

En désignant par T^* la température pour laquelle l'énergie correspond à la valeur E_{j0} du métal de base, l'enthalpie d'interaction impureté-traceur dans le joint des grains s'écrit :

$$\Delta H = RT^* \operatorname{Log} \mu_0. \tag{7}$$

Nous avons appliqué les relations (3) à (7) à l'alliage Fe-Cr 8 %.

III. Caractérisation des interfaces dans un alliage fer-chrome à 8 % Cr. — Par diffusion de ^{59}Fe dans l'alliage Fe-Cr 8 % contenant quelques impuretés métalloïdiques (tableau), les coefficients d'autodiffusion aux joints ont été déterminés pour trois structures

différentes : ferrite (état recuit), martensite (état trempé) et austénite (au-dessus de 850°C) [(5), (6)] (*fig.* 1) en utilisant la méthode de Whipple, et en conservant le terme $\sqrt{D_v t}$ constant ($= 3.10^{-4}$ cm). La figure 2 donne l'évolution des énergies moyennes calculées à partir de ces valeurs, en fonction de la température.

On remarque que l'énergie moyenne des interfaces martensitiques décroît avec la température, contrairement au cas des joints de grains de ferrite ou d'austénite. L'autoradiographie et la micrographie confirment que la martensite reste morphologiquement stable au cours des traitements de diffusion et qu'elle ne tend pas à retourner rapidement vers une structure ferritique d'équilibre.

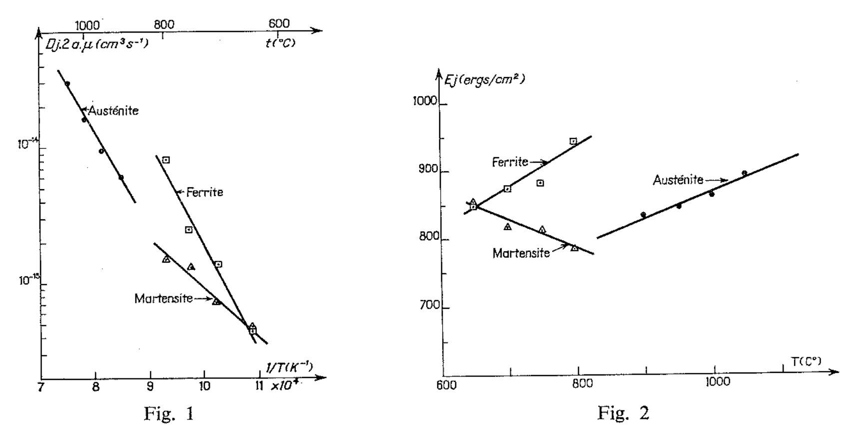


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Diffusion aux joints $D_j.2\,a.\mu$ dans l'alliage Fe 8 % Cr en fonction de 1/T.

Fig. 2. — Évolution des énergies moyennes de trois types d'interfaces en fonction de la température.

Nous avons calculé les termes μ_0 et ΔH par les relations (6) et (7) en prenant pour référence la valeur $E_{j0} = 750$ ergs/cm^2 pour les trois structures, cette valeur étant déterminée sur le fer pur à partir des lois générales reliant Q_v et Q_j à la température de fusion (4) : (joints γ : $\mu_0 = 2.10^3$ et $\Delta H = 15$ kcal.mol^{-1}; joints α : $\mu_0 = 2.10^3$ et $\Delta H = 12$ kcal.mol^{-1}; martensite : $\mu_0 = 2.10^{-2}$ et $\Delta H = -10$ kcal.mol^{-1}). Nous voyons que les joints de grains ferritiques et austénitiques se comportent de manière très voisine vis-à-vis des interactions du traceur avec les impuretés métalloïdiques. En revanche, les interfaces entre plaquettes de martensite ont un comportement très différent : en particulier, la valeur négative de l'enthalpie correspond au cas d'une attraction forte impuretés-traceur dans l'interface.

IV. Conclusion. — En généralisant à partir de l'autodiffusion l'expression de l'énergie des joints des grains, nous définissons un coefficient de perturbation qui permet de caractériser l'influence globale des impuretés sur le comportement du radiotraceur.

En particulier, sur un alliage Fe-Cr (8 % pds), nous avons calculé les termes caractéristiques de l'influence des impuretés en fonction de la morphologie des interfaces associés à la structure cristalline (c. c., c. f. c., martensite). Remarquons que ce coefficient μ ainsi défini n'est pas à considérer comme un coefficient de ségrégation spécifique (7) puisqu'il

décrit, non pas la ségrégation d'une impureté, mais l'effet global de toutes les impuretés ségrégées ou non. Nous pensons que cette approche des joints des grains par l'autodiffusion permet une meilleure caractérisation de l'amorçage des premières fissures en fatigue.

(*) Séance du 22 novembre 1976.

(1) L. Vincent, B. Coquillet et P. Guiraldenq, *Mem. Sc. Rev. Met.*, 2, 1975, p. 147-157.
(2) L. Vincent, B. Coquillet et P. Guiraldenq, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 235.
(3) V. T. Borisov, V. M. Golikov et G. V. Scherbedinskiy, *Phys. Met. Metall.*, 17, 1964, p. 80.
(4) P. Guiraldenq, *J. de Physique Colloque* C 4, suppl. n° 10, 36, octobre 1975, p. 201-211.
(5) A. M. Huntz, P. Guiraldenq, M. Aucouturier et P. Lacombe, *Mem. Sc. Rev. Met.*, 2, 1969, p. 85-104.
(6) A. M. Huntz, *Thèse d'État*, Orsay, 31 janvier 1970.
(7) G. E. Moya-Gontier et F. Moya, *Scripta Met.* 6 1971, p. 307-310; *Ibid.* 8, 1974, p. 153-157.

L. V., B. C., P. G. :
Département de Métallurgie-Physique,
École Centrale de Lyon,
B.P. n° 163,
69130 *Écully;*

A. M. H. :
Laboratoire de Métallurgie-Physique,
Université Paris-Sud,
Centre d'Orsay,
Bât 413,
91405 *Orsay Cedex.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation cationique du benzofuranne en solution dans le chlorure de méthylène.* Note (*) de **Henri Garreau** et **Ernest Maréchal,** présentée par M. Georges Champetier.

La polymérisation cationique du benzofuranne est étudiée en solution dans le chlorure de méthylène : l'influence de la nature et de la concentration de l'amorceur, de la durée et de la température de polymérisation sur les viscosités intrinsèques et les masses molaires est examinée.

The cationic polymerization of benzofuran is studied in methane dichloride. The influence of the nature and of the concentration of the initiator, of the time and of the temperature of polymerization on the intrinsic viscosity and on the molecular weights is studied.

L'homopolymérisation cationique du benzofuranne a fait l'objet de travaux par Sigwalt [1] et Higashimura [2]. Le but de ce travail n'a pas été d'étudier systématiquement les différents paramètres régissant la polymérisation cationique du benzofuranne, mais de déterminer les conditions expérimentales permettant d'obtenir, avec un taux de conversion suffisant, des polybenzofurannes suffisamment différents les uns des autres pour pouvoir être l'objet d'une étude de comparative intéressante par les méthodes physiques. Cette étude fait l'objet d'une publication séparée [3].

TABLEAU I

Influence de la nature et de la concentration de l'amorceur.
Solvant CH_2Cl_2; [M] = 0,382 M; θ = 75°C; *t* = 15 mn

	A = $TiCl_4$				A = $AlEtCl_2$			
[A] mole L^{-1}....	$5,10^{-3}$	10^{-2}	$2,10^{-2}$	3.10^{-2}	5.10^{-3}	10^{-2}	2.10^{-2}	3.10^{-2}
[η] 100 $cm^3.g^{-1}$ ± 5 %........	0,47	0,88	1,71	1,92	2,05	2,18	2,90	3,60
$\overline{M}n$—10^{-3} ± 5 %.	130	360	550	640	685	740	890	1 200 (*)
Taux de conversion (%)..	22	70	80	87	71	78	88	95

(*) ± 20 %

Nous avons étudié successivement l'influence de la nature et de la concentration (A) de l'amorceur (tableau I), de la température θ de polymérisations (tableau II), et de la durée de la polymérisation (tableau III).

TABLEAU II

Influence de la température de polymérisation.
Solvant CH_2Cl_2; [A] = 10^{-2}; *t* = 15 mn

θ (°C)........................	−75	−55	−35	0	+25
[η] 100 $cm^3.g^{-1}$ ± 5 %........	1,00	0,87	0,76	0,50	0,36
$\overline{M}n \times 10^{-3}$ ± 5 %..............	360	324	294	241	95
Taux de conversion (%)........	71	64	61	55	38

L'influence de la concentration en monomère (M) a fait l'objet d'un article séparé [4] consacré à la détermination et à l'analyse des constantes de transfert.

Toutes les polymérisations ont été faites dans le chlorure de méthylène. Les viscosités intrinsèques ont été déterminées en solution dans le benzène à 25°, et les masses molaires moyennes en nombre ont été mesurées par osmométrie dans le toluène à 37° C.

TABLEAU III

Influence de la durée de polymérisation.
Solvant CH_2Cl_2; A = $TiCl_4$; [A] = 10^{-2} M; θ = −75° C; [M] = 0,382 M

t (mn)	5	10	15	30
Taux de conversion (%)	23	50	71	97
[η] 100 $cm^3.g^{-1}$ ± 5 %	0,88	0,92	1,00	1,10
M*n* 10^{-3} ± 5 %	320	340	360	540

Des expériences correspondant aux tableaux I, II, et III, on peut tirer les remarques suivantes :

Pour une même concentration en amorceur, on obtient des polymères de masse nettement plus élevée avec $AlEtCl_2$ qu'avec $TiCl_4$. On a par ailleurs remarqué que l'on obtenait plus rapidement des fractions insolubles quand la concentration en amorceur augmente si ce dernier est $TiCl_4$. Il est probable que $AlEtCl_2$ conduit à l'obtention de polymères plus linaires que $TiCl_4$.

Comme Sigwalt (1) nous avons trouvé que le taux de conversion augmentait à peu près proportionnellement à la durée de la polymérisation avec un accroissement important des branchements en fin de réaction [$\overline{M}n$ augmente fortement, mais pas (η)].

Le taux de conversion et la masse molaire des polymères obtenus augmentent quand la température de polymérisation décroît.

Cette étude nous a conduits a choisir $TiCl_4$ pour préparer des échantillons en vue de leur fractionnement et de l'étude physique des fractions, car il semble intéressant de préciser l'importance et la nature des branchements formés lorsque cet acide de lewis est utilisé comme amorceur.

(*) Séance du 29 novembre 1976.

(1) P. SIGWALT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3800.
(2) A. MIZOTE, T. TANAKA, T. HIGASHIMURA et S. OKZMURA, *J. Polym. Sc.*, (A—1), 4, 1966, p. 2869.
(3) H. GARREAU et E. MARÉCHAL, *Europ. Polym. J.* (sous presse).
(4) H. GARREAU et E. MARÉCHAL (à paraître).

I.N.S.C.I.R. et I.S.H.N.,
76130 *Mont-Saint-Aignan*,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
Tour 44,
4, *place Jussieu*,
75230 *Paris Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Les spinelles* $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$ *catalyseurs d'oxydation d'hydrocarbures, étude des transferts électroniques solide-gaz.* Note (*) de **Hervé Baussart** et **Jean-Marie Leroy**, présentée par M. Georges Champetier.

Cette étude définit le sens des transferts électroniques lors des interactions entre Co_3O_4 et l'oxygène, l'éthylène ou le gaz carbonique. Elle constitue une étape dans la recherche du mécanisme réactionnel de l'oxydation de l'éthylène sur les catalyseurs $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$.

In this study the direction of electronic transfers during the interactions between Co_3O_4 *and oxygen ethylene or carbon dioxide is determined. It represents a stage in the research of the reaction mechanism of the oxidation of ethylene on catalysts* $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$.

Nous avons observé pour les catalyseurs $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$ une progression concomitante du rapport Ni/Co avec le degré d'inversion de la structure spinelle (1). Le spinelle normal Co_3O_4 présente donc une conductivité électrique faible et liée aux écarts de stœchio-

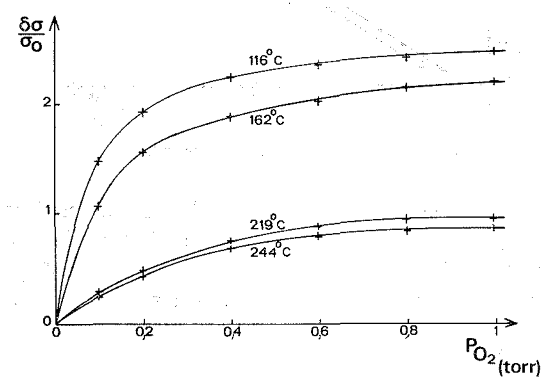


Fig. 1. — Variations relatives de conductivité avec la température et la pression d'oxygène.

métrie [(2), (3)]. Par contre, la conductivité électrique des oxydes mixtes est importante et pratiquement constante lors de l'interaction solide-gaz. De ce fait, seule l'étude des transferts électroniques entre Co_3O_4 et l'oxygène, l'éthylène ou le gaz carbonique est reportée dans cette Note.

Avant chaque série de mesures, effectuées à l'aide d'une cellule du type B. Arghiropoulos (4), l'échantillon de Co_3O_4 subit un prétraitement à 350°C sous un vide dynamique de 10^{-5} Torr pendant 8 h.

INFLUENCE DE L'OXYGÈNE. — Les variations relatives de conductivité $\delta\sigma/\sigma_0$ sont strictement positives (*fig.* 1), le transfert électronique s'effectue du solide semi-conducteur *p* vers la phase adsorbée, avec σ, la conductivité mesurée sous la pression P et à la température T; σ_0, la conductivité mesurée sous la pression 10^{-5} Torr et à la température T et $\delta\sigma = \sigma - \sigma_0$.

La surface de Co_3O_4 est hétérogène vis-à-vis de l'adsorption d'oxygène car la loi de Freundlich $\log(\delta\sigma/\sigma_0) = a + b \log P_{O_2}$ est vérifiée (*fig.* 2).

La conductivité de l'échantillon s'exprime en fonction de la pression d'oxygène selon l'équation $\sigma_{exp} = \sigma_0 P_{O_2}^{\alpha}$ (*fig.* 3) avec $\alpha = 0{,}18$ comparable à 0,17, valeur théorique

obtenue pour une adsorption d'oxygène selon le processus

$$2\,Co_t^{2+}+1/2\,O_2 \rightleftarrows 2\,Co_t^{3+}+O^{2-}+\square,$$

t, site tétraédrique; $\square$, lacune cationique; avec $|Co_t^{2+}| = Cte$; $|O^{2-}| = Cte$; $\sigma_{th} = K\,|Co_t^{3+}| = k\,P_{O_2}^{0,17}$.

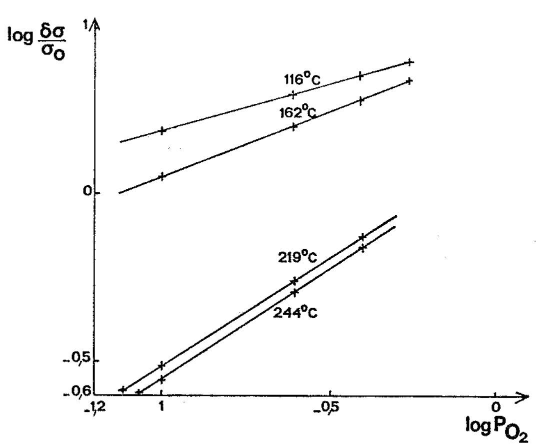


Fig. 2. — Transformées selon Freundlich.

Influence de l'éthylène. — La conductivité de Co_3O_4 diminue lors de l'admission de C_2H_4 dans la cellule, le transfert électronique se produit donc de l'hydrocarbure vers le solide. Entre 20 et 250°C le rapport $\delta\sigma/\sigma_0$ est strictement négatif quelles que soient la température et la pression et il tend vers la valeur -1 pour $P_{C_2H_4} = 1$ Torr.

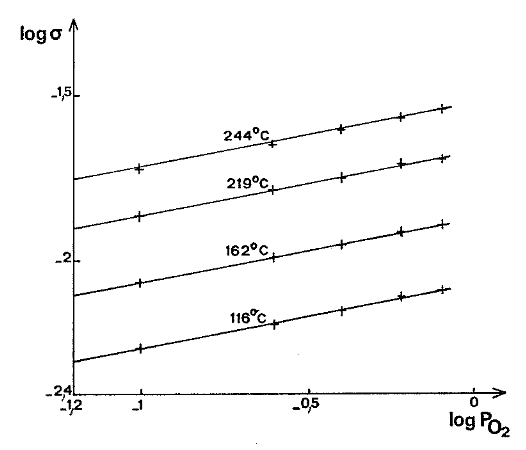


Fig. 3. — Loi de transformation conductivité électrique pression d'oxygène.

Pour de très faibles pressions d'éthylène, la concentration des ions Co^{3+} en site tétraédrique est pratiquement nulle. Il est impossible d'envisager la formation d'une phase sous stœchiométrique en oxygène et de structure spinelle à lacunes anioniques car la conductivité ne passe pas du type p à n.

INFLUENCE DU GAZ CARBONIQUE. — L'examen des variations relatives de conductivité (*fig.* 4) en fonction de la température et de la pression du gaz carbonique conduit à distinguer trois comportements :

— à 155°C, le rapport $\delta\sigma/\sigma_0$ est positif, le transfert électronique se produit de l'échantillon vers la phase adsorbée;

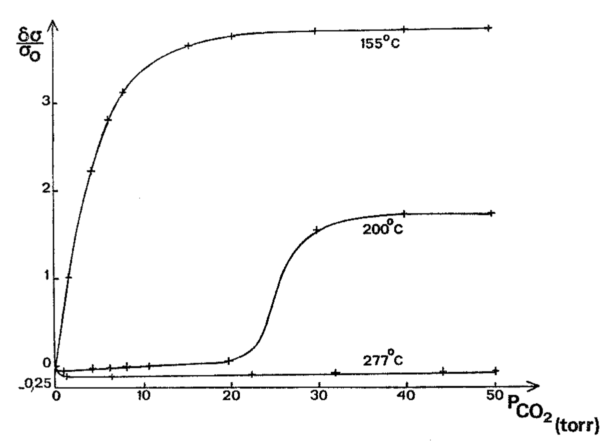


Fig. 4. — Variations relatives de conductivité avec la température et la pression de gaz carbonique.

— à 200°C, le rapport $\delta\sigma/\sigma_0$ est pratiquement constant et voisin de zéro puis devient nettement positif au-delà d'une pression « critique » de 20 Torr;

— à 277°C, le rapport $\delta\sigma/\sigma_0$ demeure très peu différent de zéro et négatif dans la gamme de pression étudiée.

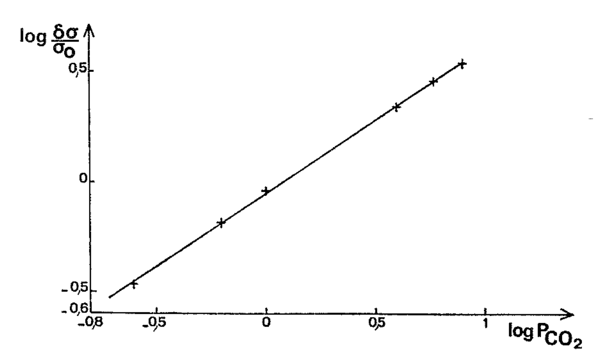


Fig. 5. — Transformée selon Freundlich.

Il faut admettre l'existence de différentes formes chimisorbées à la surface de Co_3O_4 en fonction de la température.

L'exploitation des résultats est seulement envisageable à la température de 155°C et dans l'hypothèse d'une seule forme chimisorbée. La loi de Freundlich est vérifiée : $\log(\delta\sigma/\sigma_0) = a + b \log P_{CO_2}$ (*fig.* 5), la surface de Co_3O_4 est hétérogène vis-à-vis de

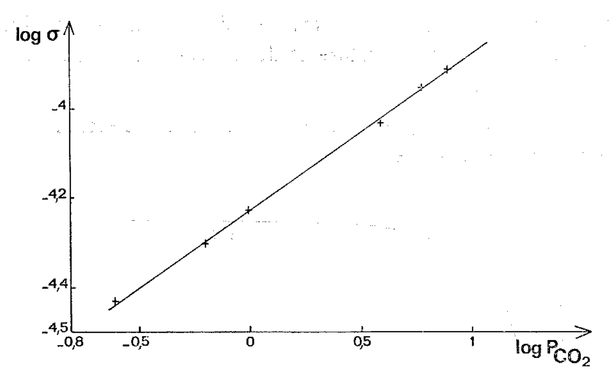


Fig. 6. — Loi de transformation conductivité électrique pression de gaz carbonique.

l'adsorption du gaz carbonique. L'équation qui lie la conductivité électrique expérimentale à la pression de gaz carbonique est de la forme $\sigma_{exp} = \sigma_0 \, P_{CO_2}^{0,34}$ (*fig.* 6), en accord avec $\sigma_{th} = k \, P_{CO_2}^{0,33}$ obtenue à partir du schéma d'adsorption suivant :

$$2\,Co_t^{2+} + CO_2 \rightleftarrows 2\,Co_t^{3+} + CO_2^{2-},$$

avec $|\,Co_t^{2+}\,| = $ Cte.

En résumé, la présente étude qui constitue une étape dans la recherche du mécanisme réactionnel de l'oxydation de l'éthylène sur les catalyseurs $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$ [5], indique le sens des transferts électroniques lors des interactions de Co_3O_4 avec O_2, C_2H_4 ou CO_2, montre l'hétérogénéité de la surface de Co_3O_4 vis-à-vis de l'adsorption d'oxygène ou de gaz carbonique et permet d'avancer l'existence des espèces O^{2-} et CO_2^{2-}.

(*) Séance du 29 novembre 1976.

(1) H. Baussart, M. Le Bras et J. M. Leroy, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 69.
(2) C. Wagner et E. Koch, *Zeits. Phys. Chem. Abt.*, B 32, 1936, p. 436.
(3) E. J. Verwey et J. H. de Boer, *Rec. Trav. Chim.*, Pays Bas, 55, 1936, p. 531.
(4) B. Arghiropoulos, *Thèse*, Lyon, 1963.
(5) H. Baussart, *Thèse*, Lille, 1976.

Laboratoire de Catalyse
et Physicochimie des Solides,
E.N.S.C.L.,
B.P. n° 40,
59650 *Villeneuve d'Ascq*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Comportement photochimique d'une dihydro-diazépine*-1.2 *one*-3 *et stabilité du diazabicyclohexène obtenu.* Note (*) de **Jean-Jacques Koenig** et **Camille-Georges Wermuth**, présentée par M. Henri Normant.

L'irradiation de la dihydro-2.4 (3 H) diazépine-1.2 one-3 conduit uniquement à l'oxo-3 diaza-1.2 bicyclo (3-2-0) heptène-6 par une cyclisation intramoléculaire de la partie azadiénique de la molécule. Le dérivé bicyclique obtenu régénère la diazépinone par chauffage ou par traitement acide.

Irradiation of 2,4-*dihydro* (3 H) 1,2-*diazepin* 3-*one* **1** *leads uniquely to* 3-*Oxo* 1,2-*diazabicyclo* (3-2-0) *hept* 6-*ene* **2**, *resulting from an intramolecular allowed cyclisation of the azadiene part of the molecule. The bicyclic compound gives back the diazepinone by heating or by acidic treatment.*

La cyclisation photochimique intramoléculaire de fragments azabutadiéniques inclus dans un système cyclique à 7 maillons présente un intérêt à la fois synthétique, comme voie possible vers des analogues de la pénicilline, et théorique, car peu d'exemples sont

H_5C_6 — N—N — O (I) ⇄ hν (C_6H_6 20h) / 100°c, solv. ⇄ H_5C_6 — N—N — O (II)

I II

Schéma 1

connus d'une telle réaction. Moore et coll. [1] et plus récemment Zimmermann et Eberbach [2] ont converti des diazépine-1.2 en diazabicyclo-(3-2-0) heptènes, cette transformation a par contre échoué en série 1.4-thiazépinique [3]. Nous présentons ici un nouvel exemple de cette réaction.

Par irradiation (un appareil en « pyrex » est préféré au quartz) la dihydro-2.4 (3 H)-diazépine-1.2 one-3 (I) préparée selon [4] [λ_{max} 223 (ε = 16 500), 250 (ε = 13 300) et 314 nm (ε = 5 300)] conduit à un produit unique (80 %, F 110-111° C, hexane) qui a été identifié par ses propriétés spectrales comme étant l'oxo-3 diaza-1.2 bicyclo (3-2-0) heptène-6 (II) (schéma 1). En ultraviolet (EtOH) le produit (II) absorbe à 248 nm avec ε = 14 000, en infrarouge ($CHCl_3$) on observe la bande CO à 1 675 cm^{-1}. En spectrométrie de RMN on enregistre les signaux suivants : δ ($CDCl_3$) : 2,8 (2H, d); 3,1 (3H, s), 4,9 (1H, t), 6,2 (1H, s), 7,4 (5H, m) et δ (C_6D_6) : 2,35 (1H, d), 2,40 (1H, d), 3,00 (3H, s), 4,30 (1H, dd), 5,50 (1H, s), 7,30 (5H, m).

Il nous paraissait intéressant d'étudier la stabilité thermique du composé bicyclique (II) et de la comparer à celle de ses analogues déjà décrits. En principe une reconversion thermique, non autorisée par les règles de symétrie, peut permettre le retour à l'hétérocycle monocyclique [[1], [2]]. L'énergie requise pour un tel processus dépend de la nature des substituants. Dans notre cas (II) régénère quantitativement la diazépine (I) par chauffage à 100° ou au-dessus.

Au contraire, dans une solution d'acide chlorhydrique méthanolique, cette même réaction a lieu même à la température ambiante. Mais dans ces conditions il apparaît un produit d'ouverture hydrolytique du cycle à quatre maillons, la phénacyl-5 pyrazolidinone-3 (III), F 102-103° C (i-Pro_2O), ν_{max} ($CHCl_3$) 3 400, 1 690 cm^{-1}, δ ($CDCl_3$) 2,4 (1H, d), 2,8 (1H, d), 3,0 (3H, s), 3,2 (1H, d), 3,3 (1H, d), 4,2 (1H, m), 4,3 b (1H), 7,6 (3H, m), 8,0 (2H, m) (schéma 2).

Schéma 2

En conclusion, la tranformation de la diazépinone (I) en le composé bicyclique (II) constitue un exemple de plus d'une cyclisation 2 π_a + 2 π_s d'un hétérodiène selon les prédictions des règles de Woodward-Hoffmann.

(*) Séance du 29 novembre 1976.

(1) J. L. Derocque, W. J. Theuer et J. A. Moore, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 4381.

(2) H. E. Zimmerman et W. Eberbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 3970.

(3) (*a*) M. F. Semmelhack et B. F. Gilman, *J. C. S. Chem. Com.*, 1971, p. 988; (*b*) T. H.Koch, M. A. Geigel et Chun-che Tsai, *J. Org. Chem.*, 38, 1973, p. 1091.

(4) J. J. Kœnig et C. G. Wermuth, *Tetrahedron*, 30, 1974, p. 501.

Laboratoire de Chimie organique
U.E.R. de Sciences pharmaceutiques,
3, *rue de l'Argonne,*
67083 *Strasbourg Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Accès a quelques cétones α-alléniques par transposition* [2, 3] *d'anions de cyanoammoniums propargyliques.* Note (*) de **Pierre Cresson**, présentée par M. Henri Normant.

Les aminonitriles α-substitués, alkylés à l'azote par les bromures propargyliques conduisent aux cyanoammoniums correspondants. Leurs anions subissent une transposition [2, 3] et conduisent, après hydrolyse, aux cétones α-alléniques avec de bons rendements.

Some nitriles, obtained by Strecker synthesis are alkylated by propargylic bromides, giving the cyanoammoniums. Their anions generated by potassium t-butoxide, are rearranged into allenic nitriles which are easily hydrolysed in to allenic ketones. The yields are good.

Les carbonylés α-alléniques restent en général d'un accès difficile ([1]). Nous proposons ci-dessous une méthode de préparation qui engendre l'enchaînement allénique à partir d'un composé propargylique.

Certains intermédiaires de synthèse ([2]) se sont révélés intéressants dans l'accès aux composés carbonylés, *via* l'équivalent d'une acylation nucléophile ([3]) (umpolung).

Nous avons retenu les nitriles I, facilement accessibles ([4]), dans lesquels le groupe diméthyl-amino est encore très nucléophile ([5]) :

R¹ N N + R²—≡—Br → N≡ ⊕N R²—≡

I II III

L'alkylation par les bromures propargyliques II est quantitative en quelques jours dans le THF, à température ordinaire. (Les bromures secondaires sont pratiquement inertes dans les mêmes conditions.)

L'ammonium III est traité par le *t*-butylate de potassium dans le THF à −40° pendant 30 mn. L'anion formé subit un réarrangement [2, 3] conduisant quantitativement au nitrile allénique IV :

R¹ N≡⊖ ⊕N R² → N≡ R¹ N R² —Cu⁺⁺, H₂O→ R¹ O R²

IV V

IV est hydrolysé dans des conditions très douces ($CuSO_4$, H_2O).

Le rendement global en carbonylé V (distillé) est de l'ordre de 60 % (à partir du nitrile I). Les nitriles I ($R^1 = H$) dans les mêmes conditions, conduisent à un mélange du nitrile allénique IV et du nitrile conjugué VI isomère :

N≡ N VI

Nous poursuivons actuellement l'étude de cette réaction. Cétones V préparées : $R_1 = CH_3$, C_2H_5, $CH_2C_6H_5$; $R_2 = CH_3$, C_2H_5.

Les analyses spectrales sont en parfait accord avec la structure V. $\nu_{C=C=C}$ 1 940 cm^{-1}, $\nu_{C=O}$ 1 680 cm^{-1}.

(*) Séance du 8 décembre 1976.

(1) H. SCHELHORN, H. FRISCHLEDER et S. HAUPTMANN, *Tetrahedron Letters*, 1970 p. 4315; F. BARDONE GAUDEMAR, *Ann. Chim.*, 3, 1958, p. 52; J. H. WOTIZ et D. E. MARCUSO, *J. Org. Chem.*, 52, 1957, p. 207; P. D. LANDOR, S. R. LANDOR et S. MUKASA, *Chem. Comm.*, 1971, p. 1638; R. COUFFIGNAL et M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 896; M. BERTRAND, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1790.

(2) E. HUNT et B. LYTHGOE, *Chem. Comm.*, 1972, p. 757; L. N. MANDER et J. V. TURNER, *J. Org. Chem.*, 38, 1973, p. 2915; G. BUCHI et H. WUEST, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 7573; S. JULIA et B. CAZES, Résultats non publiés; B. CAZES, *Thèse C.N.R.S.*, AO 12725.

(3) D. SEEBACH et M. KOLB, *Chem. Ind.*, 1974, p. 687; J. E. BALDWIN, G. HOFLE et O. W. LEVER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 7125.

(4) J. TAILLADES, A. COMMEYRAS, *Tetrahedron*, 30, 1974, p. 3407. M. Commeyras nous a donné des conseils relatifs à la synthèse des aminonitriles.

(5) Les dithianes-1.3 s'alcoylent dans les mêmes conditions extrêmement lentement.

École nationale supérieure de Chimie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un nouveau mode de synthèse d'aryl-2 benzofurannes* (1). Note (*) de **Jacques Astoin**, **Pierre Demerseman** et **René Royer**, présentée par M. Henri Normant.

Des benzofurannes subtitués en position 2 par un groupe aryle encombré peuvent être obtenus avec profit à partir des dérivés aroylés correspondants, en position 3, de l'éthyl-2 benzofuranne.

Benzofurans substituted at the 2-position by a hindered aryl group can be obtained with good yields from corresponding 3-aroyl 2-ethyl benzofurans.

Nous avons déjà indiqué [(2), (3)] que la soude provoque l'ouverture de l'hétérocycle, par attaque nucléophile du sommet 2, des éthyl-2 acyl-3 benzofurannes **1**, avec formation transitoire de β-dicétones **2** dont la dégradation extemporanée, selon deux voies, fournit

les acides **3** et **4** et les (hydroxy-2 benzyl) alcoyl- ou aryl cétones **5** et **6**. Ces dernières peuvent être éventuellement isolées, par traitement à l'acide chlorhydrique aqueux à froid mais elles sont immédiatement cyclisables en alcoyl-2 ou aryl-2 benzofurannes **7** et **8**, par traitement à l'acide chlorhydrique dans l'éthanol à l'ébullition.

Ce procédé a été utilisé avec profit pour démontrer les structures de divers éthyl-2 acyl-3 benzofurannes **1** [(2), (4) à (7)].

Il a été proposé également (3) pour former les alcoyl-2 ou aryl-2 benzofurannes **7**, à partir de l'éthyl-2 benzofuranne par l'intermédiaire de ses dérivés acylés en 3 **1**. Cependant, son ambivalence n'a pas encore permis qu'il supplante les autres modes d'obtention

TABLEAU

Ar	Formation de **1** : Rdt (%) global ([a])	Formation de **1** : Dérivé aroylé en 3 : Composé	Formation de **1** : Dérivé aroylé en 3 : (%) ([b])	Formation de **1** : Dérivé aroylé en 3 : F (°C)	Transformation en **7** : Composé	Transformation en **7** : Rdt (%) ([c])	Transformation en **7** : F (°C) ou E (°C) (mm)	Bilan (%) de la synthèse ([a])
OCH_3, CH_3O, OCH_3	94	**1** *a*	100	132	**7** *a*	96	108 ([d])	90
OCH_3, OCH_3	92	**1** *b*	100	92	**7** *b*	94	112	86,5
CH_3, CH_3, CH_3	88	**1** *c*	100	70	**7** *c*	93	46	82
CH_3O, OCH_3, CH_3O	91	**1** *d*	100	44	**7** *d*	84	114	76
OCH_3, CH_3O	87	**1** *e*	99	78	**7** *e*	74	60 ([e])	63
OCH_3, CH_3O, CH_3O	89	**1** *f*	100	86	**7** *f*	69	128	61,5
Cl, Cl	87	**1** *g*	76,5	70	**7** *g*	92	220 (12)	60,5

([a]) Par rapport à l'éthyl-2 benzofuranne.
([b]) Dans le mélange de dérivés acylés en 3, 4 ou 6 issus de l'éthyl-2 benzofuranne.
([c]) Par rapport à **1**.
([d]) F 105° selon ([9]).
([e]) F 53° selon ([9]).

de ces alcoyl-2 ou aryl-2 benzofurannes 7 ([8]). Plusieurs conditions s'imposent en effet pour qu'il puisse être retenu, avec efficacité, à cet usage :

1° la synthèse de l'éthyl-2 acyl-3 benzofuranne **1** de départ doit se solder par un aussi bon rendement que possible. Cela implique notamment que l'acylation selon Friedel et Crafts de l'éthyl-2 benzofuranne s'effectue principalement, sinon exclusivement, sur son sommet 3, alors que de nombreux chlorures d'acides, en particulier aromatiques, attaquent en outre ses sommets 6 et même 4;

2° la coupure hydrolytique de la β-dicétone **2** intermédiaire doit affecter le groupe propionyle, plutôt que le second groupe carbonylé;

3° l'hétérocyclisation acido-catalysée de l' (hydroxy-2 benzyl) alcoyl- ou aryl cétone **5** doit être quasiment quantitative;

4° au terme de la transformation, l'alcoyl-2 ou aryl-2 benzofuranne **7** doit avoir des propriétés physiques suffisamment différentes de celles de l'éthyl-2 benzofuranne **8** régénéré pour pouvoir en être aisément séparé.

Nous avons constaté que ces diverses conditions sont presque parfaitement réunies lorsque le groupe acyle primitivement fixé sur l'éthyl-2 benzofuranne est un aroyle très encombré au voisinage du carbonyle, tel que dans les cas des cétones **1** *a*, **1** *b* et **1** *c* qui permettent d'obtenir les (triméthoxy-2.4.6 phényl)-2, (diméthoxy-2.6 phényl)-2 et mésityl-2 benzofurannes 7 *a*, 7 *b* et 7 *c*, avec des rendements supérieurs à 80 % par rapport à l'éthyl-2 benzofuranne dont elles sont issues (*voir* tableau joint).

Ces mêmes conditions sont moins bien remplies dans le cas des cétones **1** *d*, **1** *e*, **1** *f* et **1** *g*. On obtient néanmoins, par leur intermédiaire, les (triméthoxy-2.3.4 phényl)-2, (diméthoxy-2.4 phényl)-2, (triméthoxy-2.4.5 phényl)-2 et (dichloro-2.6 phényl)-2 benzofurannes 7 *d*, 7 *e*, 7 *f* et 7 *g* avec des rendements encore satisfaisants puisque supérieurs à 60 %, à partir de l'éthyl-2 benzofuranne.

Il n'en est plus ainsi pour de nombreux autres éthyl-2 aroyl-3 benzofurannes dont la synthèse ou la transformation considérées sont moins univoques.

Le procédé d'obtention des aryl-2 benzofurannes n'en reste pas moins compétitif, voire irremplaçable, au moins dans les quelques cas indiqués ici.

(*) Séance du 8 décembre 1976.

([1]) Article LVIII de notre série « Recherches sur le benzofuranne ». LVII : P. Demerseman, G. Flad, N. Platzer et R. Royer, *J. eterocyclic Chem.* (sous presse).

([2]) R. Royer et E. Bisagni, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 395.

([3]) E. Bisagni et R. Royer, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3339.

([4]) E. Bisagni et R. Royer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1968.

([5]) R. Royer, E. Bisagni et C. Hudry, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 933.

([6]) R. Royer, G. Menichi, J.-P. Buisson, M. Hubert-Habart et A. Cheutin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2405.

([7]) R. Royer, P. Demerseman, J.-F. Rossignol et A. Cheutin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2072.

([8]) A. Areschka, F. Binon, N. Claeys, E. Deray, M. Descamps, C. Goldenberg, F. Henaux, H. Inion, J.-M. Mahaux, R. Tondeur et H. J. Ziegler, *Ind. Chim. Belge*, 37, 1972, p. 89.

([9]) W. B. Whalley et G. Lloyd, *J. Chem. Soc.*, 1956, 3213.

Service de Chimie
de la Fondation Curie,
Institut du radium,
26, *rue d'Ulm,*
75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de bis (aryl)-1.3 triazènes par décomposition aprotique des arylamines.* Note (*) de **Gaston Vernin, Chhan Siv** et **Cyril Párkányi**, présentée par M. Henri Normant.

A température ordinaire, l'action du nitrite d'isoamyle sur les arylamines en solution dans les solvants apolaires conduit immédiatement aux bis (aryl) —1.3 triazènes avec d'excellents rendements. Cette réaction peut être étendue à certaines hétéroarylamines telle que l'amino-3 pyridine, en solution acétique.

At room temperature, the action of isoamylnitrite on arylamines dissolved in non polar solvents leads immediately to 1,3-bis (aryl) triazenes with excellent yields. This reaction may be extended to certain heteroarylamines such as 3-aminopyridine dissolved in acetic acid.

Nos travaux ([2]) comme ceux de la littérature [([3]) à ([6])] sur la décomposition des aryl et hétéroarylamines en présence de nitrite d'isoamyle, ont montré, sans ambiguïté, l'intervention d'intermédiaires triazéniques dans ces réactions. L'intérêt des triazènes, aussi bien sur le plan fondamental que dans de nombreux domaines de l'industrie, nous a conduit à mettre au point une méthode extrêmement rapide simple et efficace de synthèse de ces composés.

La méthode classique de synthèse des triazènes [([7]), ([8])] consiste à décomposer les sels d'aryldiazonium en milieu tamponné; la réaction a donc lieu en milieu hétérogène et les produits obtenus doivent être purifiés, soit par recristallisation [ce qui pose des problèmes étant donné leur instabilité thermique et leur réarrangement en *p*-aminoazobenzène ([9])], soit par chromatographie sur colonne ([10]).

La méthode que nous préconisons est la suivante : on fait réagir quelques minutes à température ambiante, un équivalent de nitrite d'isoamyle avec un équivalent d'arylamine en solution dans un solvant apolaire, généralement l'hexane ou l'éther de pétrole, additionné, si besoin est, d'une quantité suffisante d'un carbure aromatique (benzène, xylène), pour dissoudre l'amine. Après évaporation du solvant à l'évaporateur rotatif, le triazène qui précipite est lavé à l'éther de pétrole puis séché. Quelques résultats sont rassemblés dans le tableau. Les rendements sont de l'ordre de 75 à 90 %. La réaction suivie en CCM et en RMN ^1H est effectivement très rapide (quelques secondes à 10 mn suivant la structure de l'amine).

Nous avons également préparé d'autres triazènes dans lesquels R = Me-2, Et-2, Ph-2, Ph-4, (NO_2)-3, (MeO)-3, Cl-2 Me-6, Cl-4 Me-2, Cl-5 Me-2 etc. avec des rendements plus faibles, en particulier, dans le cas d'arylamines substituées en *ortho* par un groupement alcoyle. Dans le cas des anilines dichlorées en -2,6 et de leurs homologues polychlorés (2, 3, 5, 6; 2, 3, 4, 5, 6 etc.) les triazènes correspondants n'ont pu être isolés par cette méthode, mais peuvent l'être à partir des sels de diazonium ([13]).

A température ordinaire, en présence d'acide trifluoroacétique, la décomposition des triazènes suivie en RMN ^1H est très rapide [*cf.* éq. (2)]

$$\text{(2)}\qquad Ar-N=N-NHAr \xrightarrow{H^+ (HX)} ArN_2^+X^- + Ar\overset{+}{N}H_3X^-.$$

La présence d'un excès de nitrite provoque également une décomposition rapide des triazènes ([14]), celle-ci passe par des intermédiaires radicalaires mis en évidence en RMN.

TABLEAU

Synthèses des bis (aryl) -1.3 triazènes par action du nitrite d'isoamyle sur les amines aromatiques à température ordinaire

(1) $$2.\ RC_6H_4NH_2 + RONO \rightarrow RC_6H_4N = N\text{-}NHC_6H_4R$$

1 à **14**

R dans **1** à **14** =	N°	([a]) Formule (poids moléculaire)	([b]) Solvant	Coloration	Rdt (%)	F	Références
H	**1**	$C_{12}H_{11}N_3$ (197)	Hexane ou E.P (20)	Marron clair ([c])	80	96-98	([10])
F-4	**2**	$C_{12}H_9N_3F_2$ (233)	E.P.-PhH (10-5)	Verdâtre	80	116-118	([11])
Cl-4	**3**	$C_{12}H_9N_3Cl_2$ (266)	E.P.-PhH (10-25)	Jaune	80	128-130	([10])
Br-4	**4**	$C_{12}H_9N_3Br_2$ (355)	E.P.-PhH (10-20)	Vert clair	75	146-148	([11])
I-4	**5**	$C_{12}H_9N_3I_2$ (449)	E.P.-PhH (10-20)	Jaune	80	154-156	([11])
CH_3-4	**6**	$C_{14}H_{15}N_3$ (225)	E.P.-PhH (10-15)	Jaune	78	116-118	[([10], ([11])]
CH_2O-4	**7**	$C_{14}H_{15}N_3O_2$ (257)	E.P.-PhH (10-15)	Marron	70	98-100	([10])
$EtCO_2$-4	**8**	$C_{18}H_{19}N_3O_4$ (341)	E.P.-PhH (10-30)	Jaune	85	154-156	
NO_2-4	**9**	$C_{12}H_9N_5O_4$ (287)	$PhNO_2$ (40)	Jaune	90	234 décomp.	([11])
Cl-2	**10**	$C_{12}H_9N_3Cl_2$ (266)	E.P. (15)	Jaune foncé	75	92-94	
diCl-2,4	**11**	$C_{12}H_7N_3Cl_4$ (335)	E.P.-PhH (10-30)	Jaune	90	130-132	
diCl-3.5	**12**	$C_{12}H_7N_3Cl_4$ (335)	E.P.-PhH (20-10)	Marron	90	184-186	
triCl-2.3.4	**13**	$C_{12}H_5N_3Cl_6$ (404)	E.P.-PhH (30-30)	Marron	75	204-206	([13])
triCl-2.3.5	**14**	$C_{12}H_5N_3Cl_6$ (404)	E.P.-PhH (20-20)	Jaune orangé	80	218-220	
bis (pyridyl-3) 1.3 triazène	**15**	$C_{10}H_9N_5$ (199)	AcOH (75) (milieu tamponné)	Marron clair	90	174-176	([12])

([a]) Les résultats des micro-analyses correspondent à la formule à ± 0,5 près.

([b]) Les quantités entre parenthèses sont en centimètres cube et correspondent à 0,03 mole d'amine de départ. On peut également utiliser l'hexane additionné de $CHCl_3$.

([c]) Il brunit rapidement à l'air et doit être conservé à l'obscurité.

([d]) Ces valeurs correspondent à celles des triazènes préparés par décomposition en milieu tamponné des sels d'aryldiazonium. Les références sont données entre parenthèses.

Ces intermédiaires sont vraisemblablement des radicaux aryldiazoxy Ar-N=N O˙ provenant de la décomposition thermique des N-nitroso triazènes formés au cours de la réaction ([6]). Ces N-nitrosotriazènes sont préparés facilement à –10-0°C par action du chlorure de nitrosyle sur les triazènes correspondants en solution dans l'éther ou le benzène. Ils explosent violemment entre 100 et 140°C et se décomposent rapidement à l'air libre.

(*) Séance du 29 novembre 1976.

(1) Cette étude a été réalisée avec la collaboration technique de Mme G. Vernin.

(2) G. Vernin, H. J. M. Dou et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1079; P. Hassanaly, G. Vernin, H. J. M. Dou et Metzger, *Idem*, 1974, p. 560.

(3) J. Griess, *J. Chem. Soc.*, 18, 1865, p. 298; Meyer et Ambuhl, 8, 1875, p. 1074.

(4) S. Huang, H. Hsuch et H. Pao, *Acta Chimica Sinica*, 25, 1959, p. 171.

(5) Ger. Pat., 905 014, 25 février 1954; *C. A.*, 50, 1956, p. 12111 *b*; U. S. Pat., 651 172, 25 août 1948.

(6) L. Fišera, J. Kováč, E. Komanova et J. Lesko, *Tetrahedron*, 30, 1974, p. 4123.

(7) W. W. Hartman et J. B. Dickey, *Organic Synthesis*, 2, 1943, p. 163, J. Wiley Inc, New York.

(8) Beilstein's *Handbuch Der Organischen Chemie Band, XVI, System. Number*, 2085-2358, p. 687, 693, 709 et 720.

(9) Witt, *Chem. Ber.*, 56, 1913, p. 2557.

(10) B. F. Day, T. W. Campbell et G. M. Coppinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4687.

(11) K. Fukui, Y. Inamoto, H. Kitano et C. Nagata, *Nippon Kagaku Zasshi*, 79, 1958, p. 1215, *C. A.*, 54, p. 4435.

(12) P. Grammaticakis, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 129-138; *Idem.* p. 139-149; *C. A.*, 51, 7858 e; *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1252; *C. A.*, 51, p. 7858 *c*; *C. A.*, 52, p. 5122 *a*.

(13) V. O. Lukashevich et E. S. Lisitsyna, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 160, n° 1, 1965, p. 129.

(14) G. Vernin, J. Elguero, C. Siv, A. Archavlis et J. Metzger, soumis pour puplication à *Helv. Chim. Acta.*

G. V. et C. S. :

Laboratoire de Chimie organique A,
Associé au C.N.R.S.,
Université des Sciences et Techniques
de Saint-Jérôme,
rue Henri-Poincaré,
13397 *Marseille Cedex* 4;

C. P. :

Department of Chemistry,
The Universty of Texas at El Paso,
El Paso,
Texas 79968.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la rupture de surfusion du benzène, du chlorobenzène, du p-xylène et de l'aniline.* Note (*) de **Jean-Pierre Dumas**, présentée par M. Jean Wyart.

On étudie l'influence du volume sur le degré de surfusion du benzène, du chlorobenzène, du *p*-xylène et de l'aniline en expérimentant sur des volumes de l'ordre du centimètre cube, du millimètre cube ou du micron cube (liquides dispersés au sein d'une émulsion). Sauf pour l'aniline où elle est moins marquée, on note une forte influence du volume sur les degrés de surfusion dont les valeurs extrêmes observées vont de 19,5° C (benzène, centimètre cube) à 107,0° C (*p*-xylène, micron cube).

The degree of supercooling of benzene, chlorobenzene, p-xylene and aniline is determined by experimentation with volumes of cubic centimetre, cubic millimetre and cubic-micron (liquids dispersed in an emulsifying medium). Except for the aniline where it is less marked, the influence of volume on the degree of supercooling is great, the extreme observed values varying from 19.5°C *(benzene, cubic centimetre) to* 107.0°C *(p-xylene, cubic-micron).*

L'étude de la surfusion de l'eau [(1), (2)], de l'eau lourde (2) et des métaux [(3), (4), (5)], a permis de mettre en évidence l'influence de divers paramètres sur la rupture de surfusion, le plus marquant étant le volume de l'échantillon. Plus ce volume est petit plus est important le degré de surfusion exprimé par la différence entre la température de fusion et la température de cristallisation. Dans le cadre d'une étude plus large de la métastabilité (6), nous avons été conduit à expérimenter sur différents corps organiques. Nous rapportons dans cette Note des résultats obtenus avec le benzène, le chlorobenzène, le *p*-xylène et l'aniline, en particulier ceux concernant l'influence du volume. Nous serons ainsi amené à étudier ces corps organiques pris sous des volumes de l'ordre du centimètre cube, du millimètre cube et du micron cube.

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE. — Les volumes de l'ordre du centimètre cube sont obtenus en remplissant du liquide à étudier, des ampoules de verre que l'on scelle à la flamme. On utilise six séries de 168 ampoules que l'on étudiera successivement en les refroidissant dans un bac à alcool. Le changement d'état est détecté par l'intermédiaire d'une caméra de télévision branchée sur un magnétoscope (6).

On détermine ainsi le nombre relatif d'échantillons qui cristallisent dans un intervalle de 1°C en fonction de la température, soit

$$\frac{1}{N_t}\frac{\Delta N}{\Delta T},$$

N_t, nombre total d'échantillons; ΔN, nombre d'échantillons se transformant dans l'intervalle ΔT (1°C).

On en déduit l'intervalle de température groupant par exemple 80 % des cristallisations et surtout la température plus probable des cristallisations T_C^*, température où elles sont les plus nombreuses.

Par une méthode déjà largement utilisée au laboratoire, les volumes de l'ordre du micron cube sont obtenus en dispersant le liquide au sein d'un support émulsionnant

convenable [2]. Pour étudier de tels volumes nous avons utilisé une méthode calorimétrique qui détecte la chaleur dégagée ou absorbée accompagnant tout changement de phase. Toutefois cette technique (Analyse Enthalpique Différentielle par compensation de puissance réalisée sur le calorimètre « D.S.C. 2 de Perkin-Elmer ») étant très récente, elle a nécessité une mise au point afin de l'adapter à l'étude de la rupture de métastabilité de corps dispersés dans une émulsion [7]. En particulier, nous avons montré comment on peut à partir des thermogrammes, (enregistrement de la puissance de compensation dq/dt en fonction de la température), déterminer les quantités de chaleur concernées par les phénomènes thermiques seuls. Ainsi, nous savons déterminer l'intervalle de température dans lequel cristallise l'ensemble des gouttes d'une émulsion, soit $[T_0, T_e]$ ainsi que la température plus probable des cristallisations T* où elles sont les plus nombreuses. Ces températures sont proches des températures de début, fin et extremum du signal enregistré. Par cette méthode, nous avons pu aussi étudier des volumes de quelques millimètres cubes (volume de la cellule de mesure), mais une étude statistique est fastidieuse, c'est pourquoi nous ne donnerons que des résultats fragmentaires.

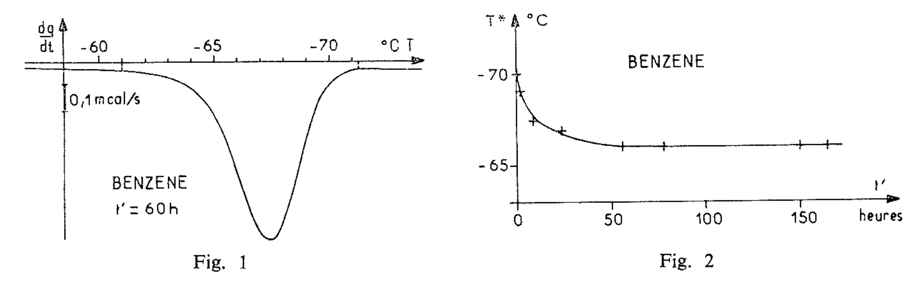


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Thermogramme obtenu au refroidissement d'une émulsion de benzène.

Fig. 2. — Variation de T* due au grossissement des gouttes.

RÉSULTATS. — Les corps organiques étudiés sont des produits « Prolabo » pour analyse.

Volumes de l'ordre du centimètre cube. — Nous avons étudié le benzène (température de fusion $T_F = 5,5°C$) et l'aniline ($T_F = -6,5°C$) par la méthode décrite ci-dessus. On constate que dans le cas du benzène 80 % des cristallisations ont lieu dans l'intervalle $[-6,0°C; -16,1°C]$ avec une température plus probable $T_C^* = -14,0°C$. Le degré de surfusion correspondant $\Delta T_C^* = T_F - T_C^*$ est donc de 19,5°C. Dans le cas de l'aniline 80 % des cristallisations ont lieu dans l'intervalle $[-36,2°C; -42,5°C]$ et la température plus probable est $T_C^* = -40,5°C$ soit un degré de surfusion $\Delta T_C^* = 34°C$.

Volumes de quelques millimètres cubes. — Des essais effectués sur le chlorobenzène ($T_F = -45°C$) et le *p*-xylène ($T_F = 13°C$) nous donnent un degré de surfusion du même ordre pour ces deux corps, soit 20°C.

Volumes de quelques microns cubes : émulsions. — Le benzène, le chlorobenzène et le *p*-xylène ont été dispersés dans un mélange de glycérol, sorbitol D et laurylsulfate de sodium. D'autre part, l'aniline est dispersée dans de l'huile de silicone SI 200 (30 000 Cts). Dans le cas des trois premiers produits, nous constatons que les émulsions obtenues ne sont pas parfaitement stables dans le temps. En effet, si nous réalisons le mixage au temps $t' = 0$, nous pouvons constater que les gouttes ont un diamètre $\leq 1\ \mu$, mais si

nous conservons l'émulsion à température ambiante pendant une durée t', on constate que les gouttes grossissent pour atteindre un diamètre moyen de l'ordre de 2 μ pour une durée t' de 25 à 60 h suivant les cas. Ensuite on ne constate plus d'évolution. Il s'est avéré que cette non stabilité parfaite avait des conséquences sur les résultats observés et c'est pourquoi nous avons été conduit à effectuer une étude systématique des émulsions à différentes durées t' de conservation à température ambiante.

Au cours du refroidissement effectué à 5°C/mn nous obtenons un thermogramme comme celui de la figure 1 obtenu avec une émulsion de benzène.

Quand on effectue des expériences à différentes t', on s'aperçoit que les thermogrammes sont déformés entraînant notamment une élévation de la température plus probable T* pour les t' croissantes. En particulier, on obtient avec le benzène la variation de T* donnée sur la figure 2 où nous constatons une augmentation de T* dans les 60 premières heures puis pratiquement une stabilisation de cette température. On peut vérifier que ceci est simultané avec l'augmentation et la stabilisation du diamètre des gouttes.

TABLEAU

°C	T_F	T_0	T_e	T*	ΔT*	T^*_C	ΔT^*_C
Benzène	5,5	− 60,5	− 70,5	− 66,0	71,5	−14,0	19,5
Chlorobenzène	−45	−117,6	−149,0	−138,7	94,0	≈ −65	≈ 20
p-xylène	13	− 80,9	−103,1	− 94,3	107,0	≈ − 7	≈ 20
Aniline	−6,5	− 41,0	− 52,9	− 46,1	39,6	−40,5	34,0

On constate ainsi une variation relative du degré de surfusion plus probable ΔT* de 5,6 % pour le benzène (en 60 h), 5,8 % pour le chlorobenzène (en 42 h), de 3,9 % pour le *p*-xylène (en 25 h). Cette variation est relativement faible bien que tout à fait détectable.

On a pu montrer (6) [d'après (1) et (8)] que la masse des gouttes qui ont cristallisé jusqu'à la température T, soit m (T), est donnée par l'expression

$$\mathrm{Log}\left[1-\frac{m(\mathrm{T})}{m_t}\right]=\frac{\mathrm{V}}{\dot{\mathrm{T}}}\int_{\mathrm{T_F}}^{\mathrm{T}} p(\mathrm{T})\,d\mathrm{T},$$

V, étant le volume des gouttes supposé identique pour tous les échantillons; $\dot{\mathrm{T}}$, la vitesse de refroidissement; p (T) la probabilité d'apparition d'un germe critique par unité de volume à la température T [*voir* (9)]; m_t masse totale des gouttes.

Si après mixage à $t' = 0$ on suppose que toutes les gouttes ont le même volume V_1, qu'à la température T, une masse m_1 (T) de gouttes liquides a cristallisé et qu'après stabilisation à température ambiante pendant une durée t' toutes les gouttes ont le même volume V_2 ($V_2 > V_1$), la masse m_2 (T) de ces gouttes liquides qui ont cristallisé à la même température T est reliée à m_1 (T) par la relation

$$1-\frac{m_2(\mathrm{T})}{m_t}=\left[1-\frac{m_1(\mathrm{T})}{m_t}\right]^{V_2/V_1}.$$

Utilisant cette équation, on peut montrer (6) qu'il suffit que le diamètre des gouttes soit multiplié par 3 pour fournir une élévation de la température plus probable T* de l'ordre de celle que nous avons enregistrée. Ainsi il est possible d'expliquer la variation

de T* par l'augmentation du volume des échantillons au cours de la stabilisation à température ambiante.

Nous donnons dans le tableau les résultats obtenus pour une durée *t'* suffisante telle que l'émulsion n'évolue plus. Sont indiqués le début et la fin de l'intervalle des cristallisations, la température plus probable des changements d'état, ainsi que les degrés de surfusion correspondants. De plus, pour comparaison, nous reportons les valeurs de T_C^* et ΔT_C^* données précédemment.

CONCLUSIONS. — Nous constatons comme pour l'eau [(1), (2)], l'eau lourde (2) ou les métaux [(3), (4), (5)], une grande influence du volume sur le degré de surfusion du benzène, du chlorobenzène et du *p*-xylène. L'aniline, toutefois, a un comportement particulier puisque le degré de surfusion avec les volumes de l'ordre du centimètre cube est assez important et pas très différent de celui obtenu avec des volumes de l'ordre du micron cube. Ceci pourrait s'expliquer par la grande viscosité de l'aniline en surfusion.

Signalons enfin que les résultats obtenus avec le benzène sont en accord avec ceux obtenus sur des brouillards par D. G. Thomas et L. A. K. Staveley (10).

(*) Séance du 8 décembre 1976.

(1) E. K. BIGG, *Proc. Phys. Soc.*, London, B, n° 66, 1953, p. 688-694.

(2) C. LAFARGUE, L. BABIN, D. CLAUSSE, M. LERE-PORTE et F. BROTO, *8th I.C.P.S.*, Giens, septembre 1974.

(3) D. TURNBULL, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 768.

(4) P. MONGE, *Thèse de Doctorat d'État*, Bordeaux, 1966.

(5) M. LEMERCIER et D. CLAUSSE, *Mem. Sc. Rev. Metal.*, octobre 1975, p. 753-755.

(6) J. P. DUMAS, *Thèse de Doctorat d'État*, Pau, 1976.

(7) J. P. DUMAS, D. CLAUSSE et F. BROTO, *Thermochimica Acta*, 13, 1975, p. 261-275.

(8) L. DUFFOUR et R. DEFAY, *Thermodynamics of Clouds*, Academic Press, New York and London, 1963.

(9) D. TURNBULL, *Solid State Physics*, Acad. Press Inc. Publishers, New York, 2, 1956, p. 225-306.

(10) D. G. THOMAS et L. A. K. STAVELEY, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4569.

Université de Pau et des Pays de l'Adour,
Institut Universitaire de Recherche scientifique,
Laboratoire de Thermodynamique,
avenue Philippon,
B.P., n° 523 « *Pau-Université* »,
64010 *Pau.*

CATALYSE. — *Les spinelles* $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$ *catalyseurs d'oxydation d'hydrocarbures, étude des transferts thermiques solide-gaz.* Note (*) de **Hervé Baussart** et **Jean-Marie Leroy**, présentée par M. Georges Champetier.

Les phénomènes de transfert thermique, liés à la réaction d'oxydation totale de l'éthylène sur catalyseurs $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$, entraînent la dégradation des spinelles. L'étude de l'évolution morphologique des oxydes permet de préciser les limites des domaines diffusionnel et cinétique.

Thermal transfer, related to the reaction of total oxidation of ethylene on catalysts $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$ *brings about the degradation of the spinels. The study of the morphological evolution of oxides makes it possible to determine the boundaries of the kinetic and diffusion fields.*

Nous mettons en évidence dans cette Note l'influence des transferts thermiques dans la réaction d'oxydation totale de l'éthylène sur catalyseurs $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$.

Les tests catalytiques sont effectués au microréacteur pulsé chromatographique dans les conditions expérimentales suivantes :

masse de catalyseur : 50 mg;

$P_{O_2} = 137$ Torr, $P_{C_2H_4} = 152$ Torr, $P_{N_2} = 471$ Torr.

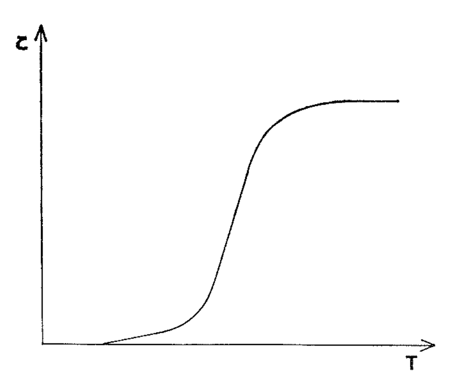


Fig. 1. — Allure générale des courbes, taux de transformation-température.

Les courbes représentant l'évolution, en fonction de la température, du taux de transformation de l'éthylène en gaz carbonique (τ), sont d'allure similaire quelle que soit la valeur x des catalyseurs et impliquent l'existence d'un phénomène d'emballement (*fig.* 1).

La technique du microréacteur pulsé chromatographique ne permettant pas de suivre *in situ* les modifications morphologiques des solides, nous avons utilisé une méthode microgravimétrique. L'appareillage est assimilable à un réacteur statique à lit fixe. Les conditions expérimentales sont :

- température : entre 20 et 350°C, vitesse de chauffe : 150°C/h;
- pression totale : 60 Torr;
- échantillon non dégazé.

ÉVOLUTION DE Co_3O_4. — Pour un rapport $C_2H_4/O_2 = 1$, la brutale perte de masse à 230°C est suivie d'un gain de poids rapide jusqu'à la température apparente de 250°C (courbe 1, *fig.* 2). La dégradation « globale » $Co_3O_4 \rightarrow 3\,CoO + 1/2\,O_2$ débute dans ces conditions vers 325°C, elle est représentée en fonction du temps à 350°C sur la courbe 2 de la figure 2.

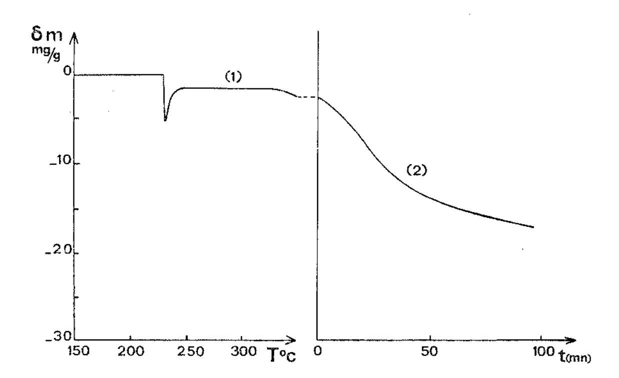


Fig. 2. — Évolution gravimétrique de Co_3O_4 en présence du mélange $C_2H_4/O_2 = 1$.

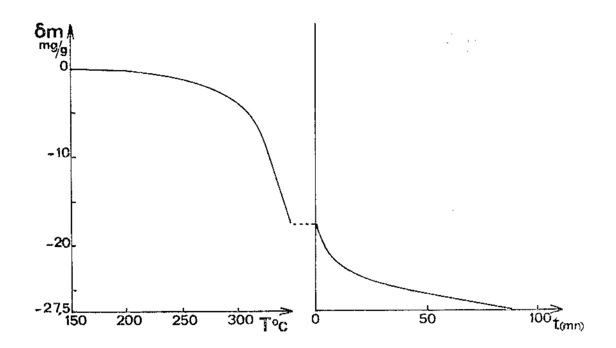


Fig. 3. — Évolution gravimétrique de Co_3O_4 en présence d'éthylène (60 Torr).

L'allure des courbes est similaire pour les rapports $C_2H_4/O_2 = 1/3$ ou 3. Par contre, sous éthylène seul (*fig.* 3) le thermogramme fait apparaître uniquement la décomposition « globale » du tétroxyde en monoxyde de cobalt.

ÉVOLUTION DES SPINELLES SUBSTITUÉS. — Les courbes de la figure 4, $\delta m = f(T)$, relatives aux spinelles $Ni_{0,21}Co_{2,79}O_4$ (*a*); $Ni_{0,8}Co_{2,2}O_4$ (*b*); $NiCo_2O_4$ (*c*), indiquent également une variation brutale de masse sous atmosphère $C_2H_4/O_2 = 1$. Nous avons également vérifié l'absence du phénomène sous éthylène seul.

L'analyse X des échantillons, trempés après la rapide variation de poids, révèle la présence de deux phases : protoxyde mixte et spinelle de teneur en nickel inférieure à celle du composé initial.

DISCUSSION. — L'analyse de Frank Kamenetsky, des phénomènes liés à une réaction exothermique [1], est représentée sur la figure 5. Pour une concentration donnée de réactifs, la courbe de production de chaleur en fonction de la température est une sigmoïde, alors que celle de perte de chaleur est une droite dont la pente dépend de la valeur du coefficient de transfert de chaleur. L'état d'équilibre du réacteur correspond à l'intersection des courbes.

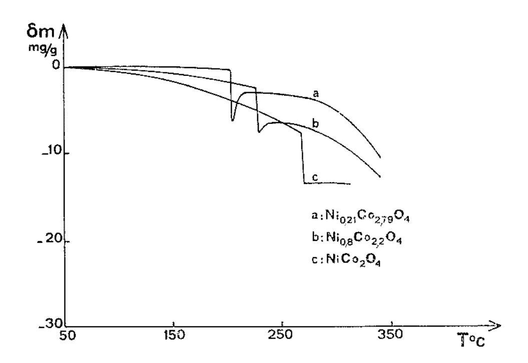


Fig. 4. — Évolution gravimétrique des spinelles substitués en présence du mélange $C_2H_4/O_2 = 1$.

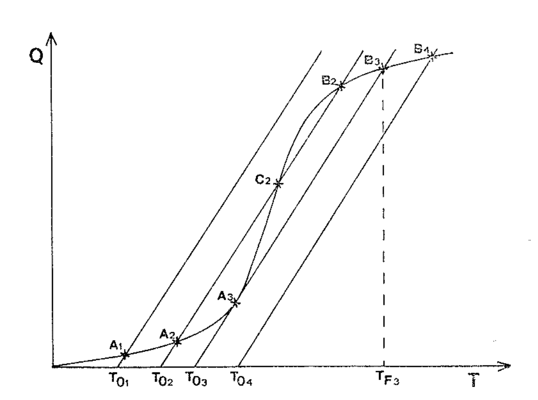


Fig. 5. — Courbes production et pertes de chaleur en fonction de la température dans un réacteur catalytique.

Quatre cas sont envisageables selon la température initiale du catalyseur :

(1) T_{O_1} : le point A_1 représente l'état stable dans le domaine cinétique;

(2) T_{O_2} : les points A_2 et B_2 correspondent respectivement aux états stables dans les domaines cinétique et diffusionnel, le point C_2 figurant l'état transitoire instable;

(3) T_{O_3} : l'état critique est observé au point A_3 où les deux courbes sont tangentes. La température relative au point A_3, dite température minimale d'allumage, correspond à la transition rapide jusqu'au point B_3 représentant l'état stable du domaine diffusionnel;

(4) T_{O_4} : B_4 est le seul point d'état stable dans le domaine diffusionnel.

L'allure des courbes $\tau = f(T)$ et les brusques variations de masse des catalyseurs en milieu réactionnel peuvent alors s'interpréter par le passage d'une zone de contrôle cinétique à une zone de contrôle diffusionnel. Cette transition est confirmée, dans le cas de Co_3O_4 par la variation de l'énergie apparente d'activation de la réaction (2) :

$$T \leqq 230°C, \quad E_1 = 27,5 \pm 3,5 \text{ kcal.mole}^{-1},$$

$$T > 230°C, \quad E_2 = 2 \pm 1 \text{ kcal.mole}^{-1}.$$

La réduction rapide des catalyseurs s'explique par le passage de la température du lit catalytique de T_{O_3} à T_{F_3}. Les mesures gravimétriques permettent donc de déterminer la température minimale d'allumage T_{O_3}.

En conclusion. — Les transferts thermiques, liés à la réaction d'oxydation totale de l'éthylène sur catalyseurs $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$, entraînent la dégradation des spinelles. La température du phénomène correspond à celle de transition des domaines cinétique et diffusionnel.

(*) Séance du 29 novembre 1976.

(1) D. A. Frank Kamemetsky, *Akad. Nauk. S.S.S.R.*, Moscou, 1948.
(2) H. Baussart, *Thèse*, Lille, 1976.

*Laboratoire de Catalyse
et Physicochimie des Solides,*
E.N.S.C.L.,
B.P. n° 40,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

SPECTROGRAPHIE. — *Obtention dans les conditions dynamiques du spectre d'absorption infrarouge de la phase adsorbée sur un solide. Cas de l'isomérisation catalytique du butène-*1 *sur l'alumine delta.* Note (*) de **Daniel Bianchi, Gérard Pajonk** et **Stanislas Jean Teichner**, présentée par M. Georges Champetier.

L'isomérisation du butène-1 sur l'alumine delta implique la présence à 25°C du butène-1 adsorbé physiquement et d'une espèce adsorbée irréversiblement ayant perdu le caractère non naturé. A 50°C seule l'espèce adsorbée irréversiblement est présente, sans que le mécanisme de l'isomérisation soit modifié.

The isomerization of 1-*butene on delta alumina implies the presence at* 25°C *of physisorbed* 1-*butene and of an irreversibly adsorbed species having lost an unsaturated character. At* 50°C *only the irreversibly adsorbed species is present without any modification of the isomerization mechanism.*

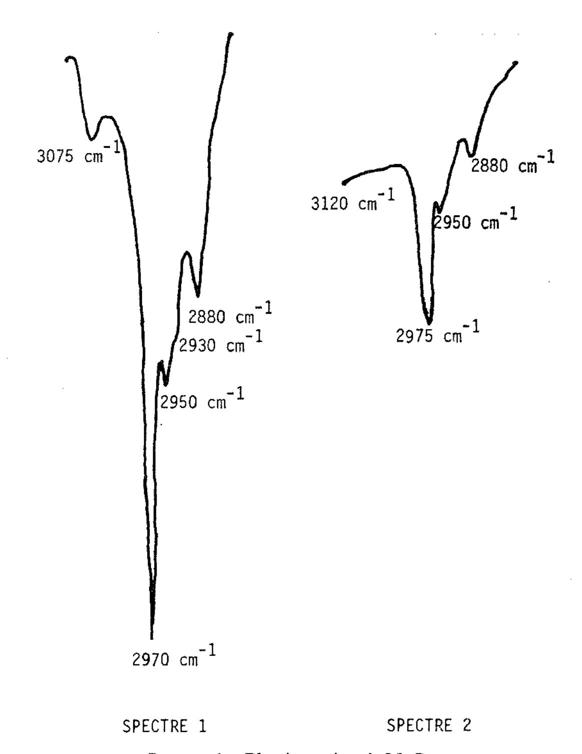
Nous avons décrit dans un précédent travail [(1), (2)] un système de cellules infrarouge permettant d'observer le spectre d'une phase adsorbée sur un catalyseur au cours même de la réaction catalytique. Le système différentiel de compensation permet d'éliminer les bandes d'absorption infrarouge dues aux gaz partenaires de la réaction et au solide adsorbant.

L'intérêt de cette méthode réside dans l'enregistrement du spectre d'absorption infrarouge de la phase adsorbée, exclusivement. Dans les conditions dynamiques d'une réaction catalytique (2) la structure du complexe intermédiaire devient directement accessible à l'observation par l'absorption infrarouge.

Le mode opératoire dans les conditions statiques (1) et dynamiques (2) a été décrit précédemment. Dans les expériences d'isomérisation du butène-1 sur l'alumine delta activée sous vide à 520°C, décrites ci-après, un mélange de butène-1 (20 Torr) et d'hélium (740 Torr), passe dans la cellule échantillon et puis dans celle de référence à gaz [(1), (2)]. La cellule échantillon joue donc le rôle de réacteur dynamique différentiel où la réaction se produit sur l'alumine delta. Comme le même mélange gazeux passe dans les deux cellules, seul le spectre de la phase adsorbée (à l'exclusion de celui de la phase gazeuse et du solide) est alors enregistré. Simultanément, l'analyse de la phase gazeuse permettant de suivre l'évolution de la réaction est effectuée par chromatographie en phase gazeuse à la sortie de la cellule de référence à gaz (2).

Les deux pastilles de l'alumine delta (dans la cellule échantillon et dans la cellule de référence du solide) ont une masse de 50 mg et ont été compactées sous une pression de 4 t/cm^2. Elles ont subi au préalable un traitement sous vide à 520°C. Le spectre de la phase adsorbée lorsque la réaction s'effectue à 25°C (*fig.*, spectre 1) présente dans la région 3 100-2 800 cm^{-1} des bandes au voisinage de 3 075, 2 970, 2 950, 2 880 cm^{-1} et un épaulement à 2 930 cm^{-1}. La bande d'intensité maximale, située à 2 970 cm^{-1}, est due aux groupements $-CH_3$. Ce spectre de la phase adsorbée est assez proche de celui du gaz (3) où, en particulier, la bande à 3 090 cm^{-1} due aux liaisons $C-H$ du groupe $=C-H$ subit un déplacement de 15 cm^{-1} dans le spectre de la phase adsorbée (bande à 3 075 cm^{-1}). L'existence de cette bande dans le spectre observé traduit donc la présence d'une insaturation dans la structure de la phase adsorbée. Ce spectre est d'ailleurs identique à celui trouvé par d'autres auteurs (3) qui ont utilisé des conditions d'enregistrement différentes des nôtres (l'absence de la séparation du spectre de la phase

gazeuse de celui de la phase adsorbée) et des solides à caractère acide différents (« verre Vycor »). L'analyse de la phase gazeuse au cours de nos expériences à l'aide d'un chromatographe à détecteur à ionisation de flamme montre que l'isomérisation a bien lieu, la sélectivité butène-2-*cis*/butène-2-*trans* restant comprise entre 3 et 3,2.



Spectre 1 : Physisorption à 25°C.
Spectre 2 : Phase adsorbée irréversible : — sous vide à 25°C; — à 50°C pendant l'isomérisation.

Si, après la réaction, une remise sous vide à 25°C est effectuée, le spectre enregistré (*fig.*, spectre 2) indique la présence, sur le catalyseur, d'une phase adsorbée irréversiblement qui ne présente plus un caractère insaturé (absence de bande au-dessus de 3 000 cm^{-1}). D'autre part, quel que soit l'instant de remise sous vide, soit 20 mn après la mise en contact du butène-1 avec l'alumine delta, soit après 4 h de réaction, aucune modification significative du spectre, tant en ce qui concerne la position des bandes que leur intensité, n'est observée. La variation de l'intensité des bandes après 20 mn et après 4 h n'excède pas en effet 5 % environ.

Durant la réaction d'isomérisation du butène-1 à 25°C il existe donc à la surface de l'alumine delta au moins deux phases adsorbées. L'une est adsorbée réversiblement et présente un caractère insaturé (bande à 3 075 cm^{-1}). Comme son spectre ressemble fortement à celui du gaz elle doit correspondre au butène adsorbé physiquement sur l'alumine. L'autre phase est adsorbée irréversiblement et ne présente pas de caractère insaturé. Comme elle est masquée par la phase adsorbée physiquement elle ne peut être mise en évidence qu'après l'évacuation de la première par mise sous vide à 25°C.

Après l'observation du spectre de la phase adsorbée à 25°C dans les conditions dynamiques précédentes, la température de la réaction a été progressivement élevée jusqu'à 60°C. Pour conserver la compensation de l'absorption infrarouge due au gaz, la température de la phase gazeuse dans la cellule de référence à gaz a été augmentée de la même manière. L'élévation de la température réactionnelle entraîne une diminution de l'intensité du spectre observé à 25°C (*fig.*, spectre 1) avec disparition totale de la bande à 3 075 cm^{-1} pour une température de 50°C. Le spectre enregistré est alors identique à celui trouvé précédemment sous vide à 25°C (*fig.*, spectre 2). L'analyse de la phase gazeuse indique par ailleurs que l'isomérisation a bien lieu, avec un taux de transformation supérieur à celui trouvé à 25°C mais avec la même sélectivité (environ 3). Si une remise sous vide est alors effectuée, aucune modification n'est apportée au spectre. A partir de 50°C la phase adsorbée est donc la même, soit sous vide, soit en cours de réaction.

Il semble donc que la phase adsorbée réversiblement à 25°C et qui présente un caractère insaturé n'est pas nécessaire au déroulement de la réaction. Elle peut rester présente durant celle-ci lorsque la température de la réaction est inférieure à 50°C. La phase adsorbée irréversiblement, qui possède un caractère saturé, est par contre présente quelles que soient les conditions de température de la réaction d'isomérisation.

Certains auteurs, en particulier Little et coll. ([3]), ont observé sur le verre « Vycor » une phase adsorbée irréversible semblable à celle trouvée ici sur l'alumine delta, mais uniquement après réaction et évacuation sous vide. Ils l'ont attribuée à la formation d'un résidu polymérisé ou de coke, produit lors de la réaction d'isomérisation. Dans les conditions de prise du spectre infrarouge décrites ici, la présence de cette phase est observée au début de la réaction d'isomérisation du butène-1 et pendant toute sa durée sans que sa concentration soit modifiée (à 5 % près). Elle ne semble donc pas liée à la formation de composés polymérisés car dans ce cas son apparition devrait se faire progressivement.

L'existence d'une phase irréversible, nécessaire au déroulement de l'isomérisation du butène-1 a déjà été observée par certains auteurs, en particulier Hall et coll. [([4]), ([5]), ([6])] sur de la silice et Ozaki et coll. ([7]) sur des alumines. Le mécanisme proposé par Hall pour l'isomérisation admet un échange de proton entre la phase adsorbée irréversiblement qui jouerait donc le rôle de catalyseur et les molécules de butène-1 adsorbées sur cette phase.

En conclusion, l'application de la méthode d'observation directe du spectre infrarouge de la phase adsorbée dans des conditions dynamiques au cas de l'isomérisation du butène-1 en présence d'alumine delta, permet d'apporter des indications nouvelles sur la nature de la phase adsorbée nécessaire au déroulement de la réaction. Il est ainsi possible de mettre en évidence, au cours de la réaction à 25°C, l'existence de deux phases adsorbées dont l'une est adsorbée réversiblement et manifeste un caractère insaturé alors que l'autre est adsorbée irréversiblement et ne présente pas de caractère insaturé.

Ces deux phases coexistent sur la surface de l'alumine delta tant que la température de la réaction est inférieure à 50°C. Pour des températures supérieures à 50°C, seule la phase irréversible subsiste à la surface du catalyseur sans que le mécanisme réactionnel soit modifié (même sélectivité). La phase réversible présente un spectre très proche de celui du gaz et doit correspondre à la phase physisorbée déjà observée par d'autres auteurs. Elle ne doit pas jouer de rôle direct dans le mécanisme réactionnel de l'isomérisation du butène-1 au contact de l'alumine delta. Le rôle dans la catalyse d'isomérisation des

butènes de la phase irréversible ayant perdu le caractère insaturé sera examiné dans un prochain travail.

(*) Séance du 8 décembre 1976.

(1) D. Bianchi et S. J. Teichner, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, 1463 et 1467.
(2) D. Bianchi, G. Pajonk et S. J. Teichner, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 103.
(3) L. H. Little, H. E. Klauser et C. H. Amberg, *Can. J. Chem.*, 39, 1961, p. 42.
(4) H. R. Gerberich et W. K. Hall, *J. Catal.*, 5, 1966, p. 99.
(5) J. W. Hightower et W. K. Hall, *J.A.C.S.*, 4, 1967, p. 89.
(6) J. W. Hightower et W. K. Hall, *J. Phys. Chem.*, 4, 1967, p. 71.
(7) A. Ozaki et K. Kimura, *J. Catal.*, 3, 1964, p. 397.

Université Claude-Bernard Lyon I,
Laboratoire de Thermodynamique
et Cinétique chimiques,
L.A. au C.N.R.S. n° 231,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Oxydation partielle de l'hydrogène sulfuré en phase aqueuse* (1). Note (*) de **Claude Gourmelon, Jacques Boulègue** et **Gil Michard**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'oxydation partielle de l'hydrogène sulfuré conduit à l'accumulation d'ions polysulfurés et de thiosulfate. La concentration des ions polysulfurés dépend principalement de la forme physique du soufre élémentaire produit par oxydation.

Incomplete oxidation of hydrogen sulfide yields polysulfide ions and thiosulfate. The concentration of polysulfide ions mainly depends on the physical state of elementary sulfur produced during the oxidation process.

Lors de l'oxydation de l'hydrogène sulfuré en phase aqueuse, les polysulfures et le thiosulfate sont des espèces intermédiaires importantes [(2), (3)]. Pour obtenir des données sur ces espèces intermédiaires nous avons étudié l'oxydation partielle de l'hydrogène sulfuré.

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES. — Dans un réacteur clos, de l'eau, dont la force ionique est ajustée à 0,7 M par addition de chlorure de sodium, est saturée en oxygène. Une solution aqueuse de sulfure de sodium (préparée sous atmosphère d'azote) est introduite avec une seringue. Le pH est ensuite rapidement amené aux environs de 7 par addition d'acide chlorhydrique.

Pendant toute la durée de l'oxydation, le pH, le potentiel d'oxydo-réduction et le potentiel d'une électrode $Ag\text{-}Ag_2S$ sont enregistrés.

Des prélèvements sont faits dans une boîte à gants. Ils sont utilisés pour mesurer l'absorption en lumière ultraviolette et pour analyser chimiquement l'hydrogène sulfuré, les ions polysulfurés et le thiosulfate selon les techniques que nous avons déjà décrites (3). Des prélèvements pour la mesure par chromatographie en phase gazeuse de l'hydrogène sulfuré et de l'oxygène sont également faits dans quelques expériences.

RÉSULTATS. — Les résultats obtenus pour une oxydation (expérience n° 3) sont donnés dans la figure 2. Les conditions initiales étaient :

$$\Sigma [H_2S]_0 = 1{,}05 . 10^{-3} \text{ mole.kg}^{-1},$$

$$[O_2]_0 = 6{,}9 . 10^{-4} \text{ mole.kg}^{-1},$$

$$pH = 7{,}0,$$

$$T = 15°C.$$

Dans les diverses expériences, les valeurs de $\Sigma [H_2S]$ obtenues par dosage ou par chromatographie en phase gazeuse, par mesure de l'absorption de HS^- à 230 nm et par le calcul à partir des mesures $E_{S^{2-}}$ et pH ont un écart inférieur à 5 %. L'oxygène consommé a été calculé à partir des produits de l'oxydation : polysulfures et thiosulfate.

INTERPRÉTATION DES DONNÉES CINÉTIQUES. — Les réactions importantes sont :

$$2\,HS^- + O_2 \rightleftarrows (1/4)\,S_8 + 2\,OH^-,$$

$$HS^- + ((n-1)/8)\,S_8 \rightleftarrows S_n^{2-} + H^+,$$

$$2\,S_n^{2-} + O_2 + H_2O \rightleftarrows S_2O_3^{2-} + 2\,S_{n-1}^{2-} + 2\,H^+,$$

$$2\,HS^- + 2\,O_2 \rightleftarrows S_2O_3^{2-} + H_2O.$$

Après un temps d'initiation d'environ 1 h, les principaux produits sont le soufre et le thiosulfate. Le soufre réagit rapidement avec HS^- pour donner les ions polysulfurés S_n^{2-}.

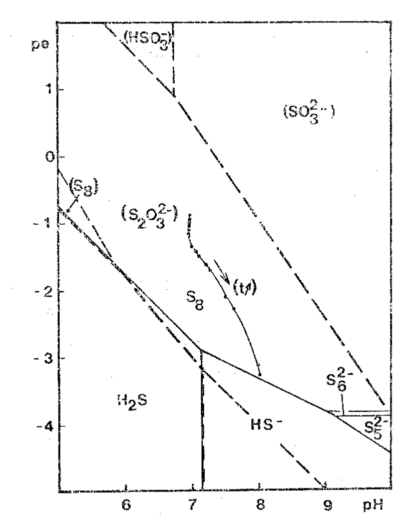


Fig. 1. — Diagramme (pe-pH) lors de l'oxydation partielle de H_2S par O_2 (exp. n° 3).
——— diagramme [H_2S-S_8-H_2O] pour Σ [S] = 4. 10^{-4} mole.kg^{-1},
- - - - - [H_2S-S_8-O_2-H_2O] pour Σ [S] = 10^{-3} mole.kg^{-1}.

L'accumulation des ions polysulfurés se produit jusqu'à ce que le soufre S_8 apparaisse sous forme colloïdale. L'augmentation du pH consécutive à la formation de soufre favorise ensuite de nouveau l'accumulation des ions polysulfurés.

Les variations de pH ne sont pas négligeables; il est impossible de déduire une constante de vitesse de nos mesures. Dans la région où le pH varie peu ($t < 5$ h) on observe un ordre proche de un par rapport à O_2 et par rapport à H_2S respectivement ce qui est en accord avec les observations de Cline et Richards ([4]).

La formation de sulfite et de sulfate est peu importante. En effet à la fin de la réaction l'oxygène consommé pour produire les concentrations observées de S_n^{2-} et de $S_2O_3^{2-}$ correspond à 90 % de l'oxygène initial. Cette valeur doit être majorée à 93 % si l'on tient compte de l'accumulation du soufre colloïdal.

ÉQUILIBRE DES IONS POLYSULFURÉS. — La formation des ions S_n^{2-} présente un aspect autocatalytique. En présence du soufre colloïdal très réactif la quantité de soufre sous formes d'ions polysulfurés doit être importante ([5]). Dans le système (H_2S-S_8-H_2O) la

quantité $(\Sigma (n-1) [S_n^{2-}]/\Sigma [H_2S])$ à l'équilibre ne dépend que du pH et de la forme physique du soufre. On peut comparer les valeurs obtenues expérimentalement à celles que l'on obtient pour divers modèles de répartition des ions polysulfurés dans le système H_2S-S_8-H_2O : (*a*) seuls S_5^{2-} et S_4^{2-} sont importants [6]; (*b*) seuls S_6^{2-}, S_5^{2-} et S_4^{2-} sont importants [5]; (*c*) S_6^{2-}, S_5^{2-} et S_4^{2-} se forment en présence de soufre colloïdal [5]. Ces résultats sont présentés dans le tableau.

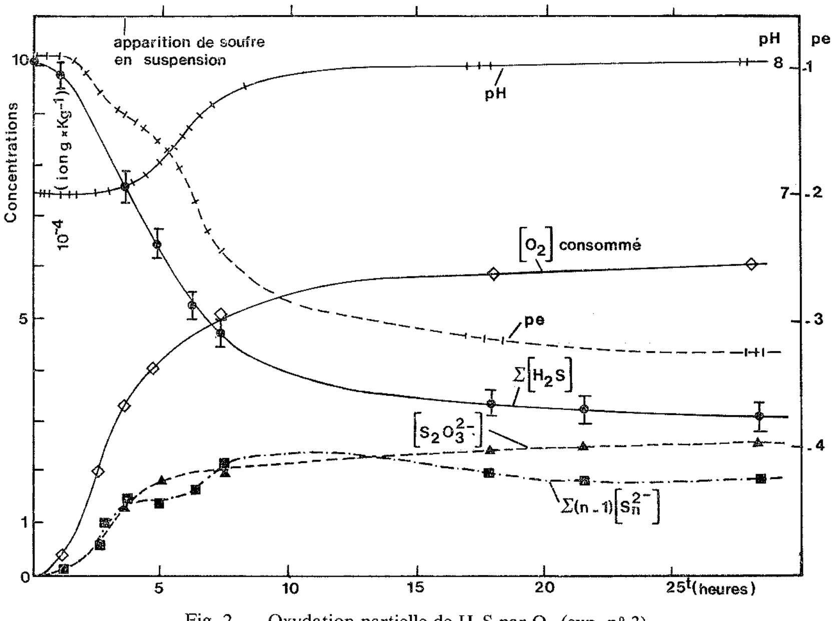


Fig. 2. — Oxydation partielle de H_2S par O_2 (exp. n° 3).
T = 288° K; μ = 0,7 (eau de mer).

Le milieu final obtenu correspond à une quantité de soufre sous forme polysulfurée plus importante que ne le prévoient les modèles d'équilibre thermodynamique (*a*) et (*b*), mais cependant inférieure à ce que l'on aurait en présence de soufre colloïdal. Après 69 h les proportions trouvées à 28 h 30 mn n'ont pratiquement pas varié. Ces effets sont sans doute dus à une très lente aggrégation des colloïdes du soufre.

TABLEAU

t (*h*)		1	2,5	3,5	4,9	6,25	7,3	17,8	21,5	28,5
pH		6,974	6,972	7,06	7,22	7,52	7,73	7,98	8,00	8,02
$\frac{\Sigma (n-1)\ [S_n^{2-}]}{\Sigma\ [H_2S]}$	exp (3).	0,008	0,09	0,23	0,25	0,36	0,49	0,60	0,58	0,59
	(*a*)	0,017	0,017	0,021	0,033	0,072	0,121	0,223	0,235	0,246
	(*b*)	0,025	0,025	0,033	0,053	0,120	0,207	0,387	0,407	0,427
	(*c*)	0,055	0,055	0,071	0,114	0,263	0,457	0,855	0,898	0,944

INTERPRÉTATION DES MESURES ÉLECTROCHIMIQUES. — Les mesures de potentiel d'oxydo-réduction sont reportées en fonction du pH sur la figure 1. Pour $t < 20$ h ces mesures ne semblent pas correspondre à un système oxydo-réducteur rapide. Une corrélation

du couple $\Sigma\,[H_2S]\text{-}S_n^{2-}$ avec le pe peut être faite. Cependant les pe observés ne correspondent pas à ceux de l'équilibre du système. Ceci est sans doute dû à la formation d'un film d'oxyde à la surface de l'électrode de platine ([7]), avant l'introduction de l'hydrogène sulfuré, ce qui conduirait à des mesures erronées. En fin de réaction, quand il n'y a plus d'oxygène dissous, les potentiels obtenus correspondent bien à un mécanisme imposé par le système oxydo-réducteur rapide ($H_2S\text{-}S_n^{2-}\text{-}S$).

CONCLUSION. — Le thiosulfate est le produit de l'oxydation partielle de l'hydrogène sulfuré; une oxydation plus poussée conduirait au sulfate. Les ions polysulfurés sont des produits intermédiaires importants. Leur concentration dépend principalement de la forme physique du soufre élémentaire produit par oxydation.

(*) Séance du 8 décembre 1976.
(1) Contribution IPG NS n° 233.
(2) K. Y. CHEN et J. C. MORRIS, *Environ. Sc. Technol.*, 6, 1972, p. 529-537
(3) J. BOULEGUE, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1335.
(4) J. D. CLINE et F. A. RICHARDS, *Environ. Sc. Technol.*, 3, 1969, p. 838-843.
(5) J. BOULEGUE, *Comptes rendus*, 283, série D, 1976, p. 591.
(6) J. BOULEGUE, *J. Fr. Hydrol.*, 17, 1975, p. 35-44.
(7) M. WHITEIELD, *Limnol. Oceanogr.*, 19, 1974, p. 857-865.

Laboratoire de Géochimie des Eaux
et Laboratoire de Géochimie et Cosmochimie,
L.A. C.N.R.S. n° 196,
Université Paris VII,
2, *place Jussieu,*
75221 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Mise en évidence d'un intermédiaire réactionnel intervenant lors de l'hydrolyse des méthylthio-2 Δ_2-imidazolines et méthylthio-2 Δ_2-tétrahydropyrimidines.* Note (*) de **Georges Assef, Jacky Kister, Gilbert Mille** et **Jacques Metzger**, transmise par M. Georges Champetier.

Mise en évidence et confirmation de la structure de l'intermédiaire réactionnel intervenant lors de l'hydrolyse lente des méthylthio-2 Δ_2-imidazolines et méthylthio-2 Δ_2-tétrahydropyrimidines.

The intermediate occurring during the slow hydrolysis of 2-methylthio Δ_2-imidazolines and 2-methylthio Δ_2-tetrahydropyrimidines was isolated and its structure definitely established.

Lors d'une étude d'un procédé photographique non conventionnel à haute résolution, nous avons étudié le réarrangement SR ⇄ NR (schéma *a*) dans des séries diazoliques-1.3 et diaziniques-1.3 [(1), (2)], réarrangement déjà étudié dans d'autres séries hétérocycliques [(3), (6)]. Cette réaction intervient dans la phase d'amplification du procédé photographique.

X=S, O, N–R.

R = alkyl, CH_2–C(=O)–R.

Schéma *a*.

Lors des études de cinétique de réarrangement, nous avons mis en évidence des réactions parasites dont le mécanisme général est indiqué par le schéma *b*.

Cherchant à comprendre le mécanisme de ces réactions parasites dues à l'hydrolyse lente des thioéthers, nous avons isolé un intermédiaire solide dans un échantillon de méthyl-1 méthylthio-2 Δ_2-imidazoline.

Dans un esprit de vérification de structure de cet intermédiaire, nous avons effectué une étude physicochimique complète ainsi qu'une étude par chromatographie en couche mince.

La synthèse et l'étude par spectrométrie infrarouge d'une série complète d'iodures de méthylthio-2 Δ_2-imidazolinium nous a permis d'établir une analogie entre ces substrats et l'intermédiaire isolé; la seule différence résidant au niveau de l'anion associé.

1. Analyse par chromatographie en couche mince.

Support : SiO_2 HF 254+366. Éluant : $CHCl_3$/MeOH (11/2).

Composé 1 : A = I, R_f = 0,30.

Copomsé 2 : A = OH, R_f = 0,31.

b CH_3, a SCH_3, c, c, H d, A^-

II. ÉTUDE PHYSICOCHIMIQUE. — (*a*) *Spectrométrie ultraviolette.* — Cette étude a été effectuée sur un appareil type « Cary-14 » .L'une des propriétés essentielles des iodhydrates d'alkylthio-2 est l'aspect particulier de leur spectre ultraviolet dans l'éthanol [(7), (8)]. Pour des composés comme les iodures de pyridinium, les auteurs observent un déplacement bathochrome et une augmentation de la densité optique par abaissement de la température. Ainsi pour les composés 1 et 2 nous avons noté un effet identique :

Solvant : éthanol.

Composé 1 : température, 20°C; 10°C; 5°C; λ_{nm}/D; 220/0,65; 220/0,68; 221/0,70.

Composé 2 : 218,5/0,67; 219/0,75; 219/0,94.

Schéma *b*.

(*b*) *Résonance magnétique nucléaire du proton.* — L'enregistrement des spectres RMN ^{1}H des composés 1 et 2 dans du chloroforme deutérié sur un appareil type « Varian EM 360 » a montré une analogie au niveau des déplacements chimiques (10^{-6}) :

Composé 1 : *a*, 2,93; *b*, 3,20; *c*, 4,10; *d*, 9,00.

Composé 2 : *a*, 2,73; *b*, 2,96; *c*, 3,83; *d*, 6,20.

A partir des résultats obtenus en CCM, ultraviolet et RMN ^1H qui montrent une analogie parfaite entre les composés 1 et 2 et dans le but de confirmer définitivement la structure de cet intermédiaire isolé, nous avons effectué une étude par spectroscopie infrarouge (2).

L'examen des spectres infrarouges du composé 1 et 2 met en évidence une grande analogie aussi bien du point de vue fréquences qu'intensités des différentes bandes d'absorption (2), ce qui entraîne que l'on doit envisager pour ces deux composés la structure suivante :

R
N
SCH$_3$
+N
A$^-$
H

Les seules différences notables et significatives sont :

– les spectres du composé 2 montrent une absorption supplémentaire à 3 410 cm^{-1} indiquant la présence d'un groupement hydroxyle;

– de plus dans le spectre infrarouge de ce composé 2 nous observons une bande vers 3 100 cm^{-1} correspondant à la bande 3 170 cm^{-1} pour le composé 1 ($\nu \overset{+}{N}H$).

Cette différence indique une auto-association plus grande pour le composé 2. Ceci est confirmé par le déplacement important de l'absorption attribuable au mode $\gamma \overset{+}{N}H$ (555 cm^{-1} pour le composé 1 et 738 cm^{-1} pour le composé 2).

Cet intermédiaire a été maintenu pendant 3 h à une température voisine de 100°C, nous avons ensuite enregistré le spectre infrarouge et avons noté une évolution vers le dérivé carbonylé correspondant :

$\nu_{C=O}$ = 1 685 cm^{-1} pour la méthyl-1 imidazolidinone-2;

$\nu_{C=O}$ = 1 685 cm^{-1} pour l'intermédiaire chauffé.

Cette évolution de 2 vers la méthyl-1 imidazolidinone-2 explique bien le passage vers l'intermédiaire tétraédrique déjà rencontré par divers auteurs [(9), (10)]. Ceci nous a permis de synthétiser par une voie rapide les alkyl-1 imidazolidinone-2 (ou hexahydropyrimidinones-2) (2).

Pour justifier la nature ionique de cet intermédiaire nous avons effectué une cinétique de réarrangement sur un thioéther purifié et conservé sur potasse [(1), (2)], ainsi nous avons observé une bonne stabilité du substrat. Par contre, une cinétique sur le même thioéther mais en présence de quantité catalytique de l'intermédiaire 2 montre une compétition entre réarrangement parasite et dégradations [(1), (2), (11)] (schéma *b*).

Précisons par ailleurs que cette hydrolyse des thioéthers, substrats d'amplification du procédé photographique, est généralisée (2) aux hétérocycles des séries diazoliques-1.3 et diaziniques-1.3 avec diverses substitutions sur l'azote N_1.

L'étude détaillée de l'influence de la substitution en 2, 4 et 5 sur le réarrangement et les réactions parasites fera l'objet d'un mémoire (12).

(*) Séance du 8 novembre 1976.

(1) J. KISTER, *Thèse Spécialité*, Marseille, 1974.
(2) G. ASSEF, *Thèse Spécialité*, Marseille, 1976.
(3) M. CHANON, M. CONTE, J. MICOZZI et J. METZGER, *Intern. J. Sulfur Chem.*, 6, 1971, p. 85-96.
(4) A. CHAMBONNET, *Thèse Dr. Ing.*, Marseille, 1962.
(5) F. P. REED, A. ROBERTSON et W. A. SEXTON, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 473.
(6) B. BEILENSON et H. M. HAMER, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 143.
(7) S. F. MASON, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 493 et 2437.
(8) M. KOSOWER, J. A. SKORCZ, W. M. SCHWARZ et J. W. PATTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1959, p. 2188.
(9) B. G. HARNSBERGER et J. L. RIEBSOMER, *J. Heterocyclic Chem.*, 1, 1964, p. 188.
(10) D. R. ROBINSON et W. P. JENCKS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 7088-7098.
(11) J. KISTER, G. ASSEF, J. M. DOU et J. METZGER, *Tetrahedron* (sous presse).
(12) G. ASSEF et J. KISTER, Travaux en cours, Marseille, 1976.

G. A., J. K. et J. M. :
Université de Droit,
d'Économie et des Sciences
d'Aix-Marseille,
Laboratoire de Chimie organique A,
associé au C.N.R.S.,
L.A. 126,
Centre de Saint-Jérôme,
rue Henri-Poincaré,
13397 *Marseille Cedex* 4;

G. M. :
Université de Droit,
d'Économie et des Sciences
d'Aix-Marseille,
Centre de Spectrographie infrarouge,
Centre Saint-Charles,
3, *place Victor-Hugo,*
13331 *Marseille Cedex* 3.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse directe des complexes métalliques des bis (aryl)-1.3 triazènes à partir des arylamines.* Note (*) de **Gaston Vernin, Serge Coen** et **Jean-Claude Poite,** présentée par M. Henri Normant.

A température ordinaire, l'action du nitrite d'isoamyle sur les arylamines, en présence d'acétate de mercure (II), conduit aux complexes mercuriques correspondants des bis (aryl)-1.3 triazènes avec des rendements de 60 à 80 %. La méthode peut être étendue, sans difficulté, à d'autres complexes métalliques (Ag, Zn, Pb, Cu, Co, Ni Pd etc.).

At room temperature and in the presence of mercury (II) *acetate, the action of isoamyl nitrite leads to mercury complexes corresponding to* 1,3-*bis* (*aryl*) *triazenes with yields ranging from* 60 *to* 80 %. *This method may be extended without difficulty to other metal complexes* (Ag, Zn, Pb, Cu, Co, Ni, Pd etc.).

Dans le cadre d'une étude générale sur la réactivité radicalaire et le comportement photochimique des triazènes ([2]) et de leurs dérivés, nous avons été amenés à nous intéresser à leurs complexes métalliques. Ces composés sont habituellement préparés selon la méthode de Dwyer ([3]), par action d'une solution alcoolique de sel métallique, en général l'acétate, sur les bis (aryl)-1.3 triazènes.

Étant donné la formation rapide à température ordinaire des triazènes, par action du nitrite d'isoamyle sur les arylamines (*cf.* Note précédente) ([4]), nous avons effectué la réaction en présence d'un acétate métallique afin d'obtenir directement le complexe métallique, sans isoler l'intermédiaire triazénique.

RÉSULTATS. — A température ordinaire, l'action de l'acétate de mercure (II) en solution méthanolique (0,5 g dans 25 ml) sur une série d'arylamines (10 mmoles de A dans 10 ml de méthanol), en présence de nitrite d'isoamyle (15 mmoles) conduit aux complexes mercuriques correspondants **1** à **13** avec de bons rendements (*cf.* tableau).

Dans le cas de la dichloro-2.4 aniline, la précipitation est immédiate. Avec les autres amines, la précipitation n'est totale qu'au bout de quelques heures. Les précipités ainsi formés (jaune citron ou jaune orangé) sont filtrés, lavés au méthanol puis séchés à l'étuve à 120°C.

Le schéma global de la réaction est le suivant :

$$4 \cdot RC_6H_4NH_2 + (AcO)_2Hg + 2RONO$$

A

MeOH, t° ordinaire

RC_6H_4-N / $N-C_6H_4R$ (N) Hg (N) RC_6H_4-N / $N-C_6H_4R$

1 à **13**

$(T)_2M$

Des structures plan-carré dans lesquelles les deux coordinats triazéniques jouent le rôle de chelate (bidentate) sont généralement admises pour ces complexes [3]. Toutefois, des structures dans lesquelles les coordinats triazéniques sont monodentates ou pontés ont également été proposés [5] pour d'autres complexes.

Les produits ainsi obtenus sont particulièrement stables à froid, dans les acides et bases concentrées. Ils sont insolubles ou très peu solubles dans les solvants usuels mais ils sont solubles à chaud dans le DMSO, AcOH et $PhCO_2Me$ dans lesquels on peut les recristalliser. La plupart d'entre eux (**1**, **5**, **6**, **8**, **10**) sont bien solubles à froid dans la pyridine et la diméthyl-3,5 pyridine, les autres (**3**, **11**, **12**, **13**) à chaud, on les reprécipite par addition d'eau. Dans le diméthyl-2,4 thiazole, la solubilité est plus faible.

TABLEAU

Complexes mercuriques des bis (aryl)-1.3 triazènes

Complexes dans **1** à **13** R =	N°	Formules ([a])	Couleur	Rdt (%)	F ([b])	Références	R_F ([c])
H	**1**	$C_{24}H_{20}N_6Hg$	Jaune citron	90	232-234	227-234 [([6]), ([7])]	0,45 ([d])
Me-4	**2**	$C_{28}H_{28}N_6Hg$	Jaune citron	85	254-256	250-252 ([7])	0,45 ([d])
MeO-4	**3**	$C_{28}H_{28}N_6O_4Hg$	Jaune orangé	70	216-220	218-220 ([7])	0,16 ([d])
F-4	**4**	$C_{24}H_{16}N_6F_4Hg$	Jaune citron	85	270-272	–	0,40
Cl-4	**5**	$C_{24}H_{16}N_6Cl_4Hg$	Jaune citron	75	275-280	–	0,40
Cl-2	**6**	$C_{24}H_{16}N_6Cl_4Hg$	Jaune orangé	60	184-186	–	0,90
Br-4	**7**	$C_{24}H_{16}N_6Br_4Hg$	Jaune citron	65	274-276	–	0,42
$EtCO_2$-4	**8**	$C_{36}H_{36}N_6O_8Hg$	Jaune citron	60	270-272	–	0,10
NO_2-4	**9**	$C_{24}H_{16}N_{10}O_8Hg$	Brique foncée	80	295-300	295-298 ([7])	0,05
diCl-2.4	**10**	$C_{24}H_{12}N_6Cl_8Hg$	Jaune citron	80	240-244	–	0,92
diCl-3.5	**11**	$C_{24}H_{12}N_6Cl_8Hg$	Jaune orangé	70	275-280	–	0,75
triCl-2.3.4	**12**	$C_{24}H_8N_6Cl_{12}Hg$	Marron	60	228-230	–	0,95
triCl-2.3.5	**13**	$C_{24}H_8N_6Cl_{12}Hg$	Jaune orangé	80	265-270	–	0,95

([a]) Les résultats des microanalyses coïncident avec les valeurs calculées à partir des formules.

([b]) Les points de fusion ne sont pas toujours très nets, par suite de leur décomposition.

([c]) C.C.M. sur silice 60 F 254, éluée avec le mélange hexane-benzène (1 : 1). Ces valeurs sont sensiblement supérieures à celles des triazènes correspondants.

([d]) Traînées importantes.

AUTRES COMPLEXES MÉTALLIQUES. — L'action de l'acétate de cuivre (II), en solution éthanolique à 0°C sur les arylamines précédentes conduit en présence de nitrite d'isoamyle aux complexes cuivriques correspondants (noirs ou vert-foncé) dont les points de fusion sont identiques à ceux de la littérature [([3]), ([8]), ([9])] (exemple R = H, F 125-130°; Me, F 140-142°, MeO, F 200°). Ces complexes, contrairement aux précédents sont très instables et ils sont en général solubles dans les solvants usuels. De la même façon, l'acétate ou le nitrate d'argent ammoniacal, conduit aux complexes argentiques des triazènes (jaune citron) solubles à chaud dans les substrats pyridiniques (exemple : R = diCl-2.4, F 250-255° avec explosion).

Enfin, cette méthode peut être étendue à la synthèse des complexes du Ni (II), Co (II et III), Pd (II) etc.

(*) Séance du 29 novembre 1976.

(1) Cette étude a été réalisée avec la collaboration technique de Mme G. Vernin.

(2) G. Vernin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 1257.

(3) (*a*) F. P. Dwyer, *J. Soc. chem. Ind.*, 58, 1939, p. 110; CA, 33, 1939, p. 5818; (*b*) F. P. Dwyer, *Austral. Chem. Inst. and Proc.*, 6, 1939, p. 348 et 362; (*c*) F. P. Dwyer, *J. Amer. chem. Soc.*, 63, 1941, p. 79 et 81; (*d*) F. P. Dwyer, *Chem. and Ind.*, 1940, p. 136.

(4) G. Vernin, C. Siv et C. Párkányi, *Comptes rendus*, 284, série A, 1977, p. 253.

(5) C. M. Harris, B. F. Hoskins et R. L. Martin, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 3728.

(6) C. M. Knowles et G. W. Watt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, p. 935.

(7) A. P. Terent'ev, T. V. Ershova et E. G. Rukhadze, *Zhür Obsch. Khim.*, 36, (6), 1966, p. 1046.

(8) H. Yamada, H. Ohta, M. Yamaguchi et T. Tsumaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, (2), 1961, p. 241.

(9) A. P. Terent'ev, E. G. Rukhadze et T. V. Ershova, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.R.*, 169, (3), 1966. p. 606.

Laboratoire de Chimie organique A,
associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences
et Techniques de Saint-Jérôme,
rue Henri-Poincaré,
13397 *Marseille Cedex* 4.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Métallation de dérivés* 4H *dihydropyranniques. Obtention d'alkyl-*2 (*chloro-*3) *dihydro-*5.6 4H *pyrannes.* Note (*) de **Olivier Riobé, Alain Lebouc** et **Jacques Delaunay**, présentée par M. Henri Normant.

Les alkyl-2 dihydro-5.6 4 H pyrannes, et particulièrement les alkyl-2 chloro-3 dihydro-5.6 4 H pyrannes, peuvent être obtenus, avec de bons rendements, par condensation des iodures d'alkyle sur les dérivés lithiés du dihydropyranne et du chloro-3 dihydropyranne.

2-alkyl 5,6-dihydro 4H pyrans and particularly the 2-alkyl 3-chloro 5,6-dihydro 4H pyrans can be obtained with good yields by condensation of alkyl iodides on the lithium derivatives of dihydropyran and 3-chloro dihydropyran.

La métallation par les alkyl sodium ou alkyl lithium d'éthers vinyliques, a fait déjà l'objet de nombreuses publications. En particulier les éthers vinyliques cycliques se métallent en α de l'oxygène ([1]). Le métal peut même, dans certaines conditions, remplacer un halogène dans le cas des dérivés cycliques β halogénés ([2]). Souvent aussi, dans des conditions opératoires différentes, l'ouverture des cycles par les organo métalliques conduit à des alcools β et γ éthyléniques et acétyléniques [([3]), ([4])]. En présence de sels de cuivre, même les hétérocycles oxygénés saturés subissent cette ouverture en alcools ([5]). D'abondantes bibliographies sont jointes à ces publications.

Des travaux plus récents ([6]) effectués sur les halogéno-3 dihydro-4.5 furannes ont permis la métallation de l'hydrogène vinylique et l'action des halogénures d'alkyle, des chlorures d'acide, des composés carbonylés sur le dérivé lithié a ouvert la voie à d'intéressantes synthèses. Certains alkyl-2 chloro-3 dihydro-4.5 furannes ont été directement transformés en alcools acétyléniques ([7]).

Poursuivant nos études sur la synthèse d'alkyl-2 dihydro-5.6 4 H pyrannes, nous avons appliqué cette réaction moyennant quelques modifications, en utilisant comme produit de départ, soit le dihydropyranne **1**, soit le chloro-3 dihydropyranne **2**.

n.BuLi/Hexane, THF → RI, THF →

1 **3** **5**

5 *a*, R = CH_3;
5 *b*, R = C_4H_9; **5** *c*, R = C_6H_{13}.

n.BuLi/Hexane, THF → RI, THF →

2 **4** **6**

6 *a*, R = CH_3; **6** *b*, R = C_2H_5; **6** *c*, R = C_4H_9.

Le pourcentage des dérivés métallés **3** et **4** a été calculé par RMN après deutériation (hydrolyse par l'eau lourde). Le dérivé **3** se forme à 85 %, tandis que le dérivé **4** est obtenu quantitativement.

MODE OPÉRATOIRE GÉNÉRAL. — A M/40 de dérivé dihydropyrannique, en solution dans 10 cm^3 de THF, on ajoute à 0° et sous atmosphère d'azote, 16 cm^3 d'une solution de *n*-butyl lithium à 15 % dans l'hexane :

— avec le dihydropyranne **1**, on chauffe 1 h au bain-marie à 50°, et on additionne ensuite à −20° M/40−15 % d'iodure d'alkyle en solution dans 10 cm^3 de THF;

— avec le chloro-3 dihydropyranne **2** on agite 2 h à température ambiante, puis on additionne à −20° M/40 d'iodure d'alkyle.

Dans les deux cas, après addition de l'iodure, on chauffe 1 h à 50°. Après destruction par l'eau dans un bain glacé, on décante, extrait à l'éther, sèche et distille.

Remarques. — La présence du THF, de l'hexane et de l'éther, rend difficile la distillation du produit **5** *a*. La méthode n'est rentable qu'à partir de **5** *b*. Par contre, il n'y a aucune difficulté à isoler les alkyl-2 chloro-3 dihydropyrannes **6**. D'autre part, nous n'avons obtenu aucun résultat avec les iodures d'aryle, en raison de la faible mobilité de l'halogène.

RÉSULTATS. — (*a*) *Avec le dihydropyranne* **1**. — Les réactions ont été effectuées avec les iodures de méthyle, de butyle et d'hexyle. Les rendements, calculés sur le DHP mis en jeu, augmentent de 35 à 75 %. Les spectres RMN rendent compte de la structure et de la pureté des produits obtenus. La formation du dérivé **5** *a* a été prouvée par RMN sans isoler le produit.

*Butyl-*2 *dihydro-*5.6 4H *pyranne* ($C_9H_{16}O$) **5** *b* ; RMN (10^{-6}) : $\delta H_3 = 4{,}35$; $\delta H_6 = 3{,}95$.

Les constantes sont conformes à celles de la littérature ([8]).

*Hexyl-*2 *dihydro-*5.6 4H *pyranne* ($C_{11}H_{20}O$) **5** *c* : $É_{30}$ 118°; n_D^{20} 1,456 2. RMN (10^{-6}) : $\delta H_3 = 4{,}35$; $\delta H_6 = 3{,}95$.

(*b*) *Avec le chloro-*3 *dihydropyranne* **2**. — La métallation se fait quantitativement, et les produits de réaction avec les iodures de méthyle, d'éthyle et de butyle, sont obtenus avec des rendements supérieurs à 65 %.

*Méthyl-*2 *chloro-*3 *dihydro-*5.6 4H *pyranne* (C_6H_9ClO) **6** *a* : $É_{32}$ 66°; n_D^{18} 1,476 8. RMN (10^{-6}) : $\delta H_6 = 3{,}90$; $\delta\, CH_3 = 1{,}85$.

*Ethyl-*2 *chloro-*3 *dihydro-*5.6 4H *pyranne* ($C_7H_{11}ClO$) **6** *b* : $É_{17}$ 67°; n_D^{18} 1,474 5. RMN (10^{-6}) : $\delta H_6 = 3{,}95$; $\delta CH_3 = 1{,}05$; $\delta CH_2-CH_3 = 2{,}35$.

*Butyl-*2 *chloro-*3 *dihydro-*5.6 4H *pyranne* ($C_9H_{15}ClO$) **6** *c* : $É_{25}$ 103−104°; n_D^{18} 1,475 4. RMN (10^{-6}) : $\delta H_6 = 3{,}95$.

Pour confirmer la structure de ces alkyl-2 chloro-3 dihydropyrannes **6**, non décrits à notre connaissance, nous avons préparé le dérivé **6** *b* par une autre voie.

Par action des organo cadmiens sur le trichloro-2.3.3 tétrahydropyranne, nous avions obtenu ([9]) les alkyl-2 dichloro-3.3 tétrahydropyrannes. En traitant par la potasse glycolique l'éthyl-2 dichloro-3.3 tétrahydropyranne **8**, on isole un mélange d'isomères **6** *b* et **7**; $É_{25}$ 68−70°; n_D^{20} 1,473 2.

8 —(HOK glycolique)→ **6b** (33 %) + **7** (67 %)

Ces deux isomères ont pu être séparés par chromatographie sur colonne de gel de silice, avec le benzène comme éluant, et leurs structures déduites par spectrographie RMN.

Ethyl-2 chloro-3 dihydro-5.6 4 H pyranne **6 b** : RMN (10^{-6}) : $\delta H_6 = 3,95$; $\delta CH_3 = 1,05$; $\delta CH_2-CH_3 = 2,35$.

Ethyl-2 chloro-3 dihydro-5.6 2 H pyranne **7** : RMN (10^{-6}) : δH_4 5,85; δH_2+H_6 3,30–4,20 (m) ; δCH_2-CH_3 0,90.

Ajoutons que l'emploi des organo métalliques avec la TMEDA ou le HMPT, qui a permis à certains auteurs [([10]), ([11])] une métallation plus efficace, ne nous a pas donné de résultats appréciables.

CONCLUSION. — Si le dihydro-5.6 4 H pyrannyl lithium permet de préparer par une méthode rapide, quoique coûteuse, les alkyl-2 dihydropyrannes, il doit aussi offrir de nouvelles possibilités de synthèses par son action sur des dérivés carbonylés.

De même, le chloro-3 dihydro-5.6 4H pyrannyl lithium permet d'accéder très facilement aux alkyl-2 chloro-3 dihydropyrannes, produits intéressants pour de nouvelles investigations en série pyrannique.

(*) Séance du 8 décembre 1976.

(1) R. PAUL et TCHELITCHEFF, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1226.
(2) Y. FUKUYAMA, Y. KAWASHIMA, T. NIWA et T. TOKOROYAMA, *Synthesis*, 6, 1974, p. 443.
(3) R. PAUL et TCHELITCHEFF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1952, p. 809.
(4) F. L. M. PATTISON et R. E. A. DEW, *Can. J. Chem.*, 41, 1963, p. 2600.
(5) J. MILLON et G. LINSTRUMELLE, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 1095.
(6) M. SCHLOSSER, B. SCHAUB, B. SPAHIC et G. SLEITER, *Helv. Chim. Acta*, 36, 1973, p. 2166.
(7) B. SCHAUB et M. SCHLOSSER, *Helv. Chim. Acta*, 58, 1975, p. 556.
(8) O. RIOBÉ, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 721.
(9) O. RIOBÉ, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1648.
(10) T. F. CRIMMINS et C. M. CHAN, *J. Org. Chem.*, 41, 1976, p. 1870.
(11) E. KAISER et J. D. PETTY, *Synthesis*, 1975, p. 705.

Équipe de Recherche C.N.R.S. n° 14,
Laboratoire de Synthèse
et Électrochimie organiques,
Université Catholique de l'Ouest,
B.P. n° 858,
49005 *Angers Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Cinétique d'échange du proton thiazolique de la thiamine en présence d'ions magnésium.* Note (*) de **Jean-Pierre Monti**, **Monique Dell'Amico**, **Anne-Marie Chauvet-Monges**, **Josette Fournier** et **Aimé Crevat**, présentée par M. Pierre Rouard.

Les auteurs ont étudié par résonance magnétique nucléaire (RMN) la cinétique d'échange du proton en C_2 de la thiamine et de son ester diphosphorique en présence et en l'absence d'ions magnésium. Ils précisent la stoechiométrie du complexe formé avec le magnésium.

The authors have studied by Nuclear Magnetic Resonance the exchange rate of the proton at the C_2 position of the thiazolium ring in thiamin and TDP with and without magnesium ions. They definie the stoichiometry of the complex.

Comme on le sait l'ester diphosphorique de la thiamine (TDP) ou cocarboxylase intervient comme coenzyme dans plusieurs réactions enzymatiques en particulier la décarboxylation de l'acide pyruvique. Depuis les travaux de Breslow (1) on sait que le point de départ de cette dernière réaction réside en la formation d'un carbanion par échange

Fig. 1. — Formule de la thiamine et de son ester diphosphorique.

du proton en C_2 du cycle thiazolium (*fig.* 1). Divers auteurs [(2), (3)] ont d'ailleurs étudié certains aspects du mécanisme de cet échange. Dans un autre domaine (5) nous avons montré que l'on pouvait relier l'activité enzymatique de l'ester diphosphorique de la thiamine avec la vitesse d'échange du proton porté par le C_2 du cycle thiazolium de ce composé. Or, dans les réactions enzymatiques où il est impliqué, le TDP n'agit qu'en présence d'ions magnésium. De ce fait, nous avons entrepris l'étude par RMN de l'action des ions magnésium sur la cinétique d'échange du proton en C_2. Dans un but de comparaison nous avons réalisé les mêmes expériences avec l'ester monophosphorique de la thiamine (TMP) et la thiamine elle-même.

1. Méthode. — La vitesse d'échange du proton est suivie par RMN [(5), (6)], grâce à des spectres enregistrés à 60 MHz; les spectres sont tracés à partir de solutions 0,3 M des produits étudiés dans du NaCl 2,5 M (de façon à travailler à conductivité constante c'est-à-dire à contrôler la force ionique du milieu $\Lambda = 125 \pm 6$ mS). Pour chaque composé

nous mesurons le temps de demi-vie ($t_{0,5}$) du proton C_2 pour différentes valeurs de pH comprises entre 4,5 et 5,5 d'abord en l'absence d'ions magnésium puis en présence de ces ions dans des proportions variables. Nous appellerons « *a* » le rapport

$$\frac{\text{nombre de moles d'ions } Mg^{2+}}{\text{nombre de moles de composé étudié}}.$$

Nous avons choisi pour « *a* » les valeurs 0,5, 1 et 2.

2. Résultats obtenus. — Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau. Ces chiffres nous ont permis de tracer les droites $\log t_{0,5} = f(\text{pD})$ (pD = pH+0,4) [7] pour des pD > 4,5 en présence et en l'absence d'ions magnésium.

Tableau

Valeurs des $t_{0,5}$ obtenus pour la thiamine le TMP *et le* TDP
r représente le coefficient de régression linéaire des droites $\log t_{0,5} = f$ (pD)

Thiamine	$a = 0$	pD	4,71	4,99	5,05	5,08	5,26
	$r = 99,4$	$\log t_{0,5}$	0,949 4	0,770 8	0,724 3	0,681 2	0,531 5
	$a = 0,5$	pD	4,84	5,17	5,27	5,46	5,59
	$r = 99,4$	$\log t_{0,5}$	0,986 9	0,612 8	0,556 3	0,415 0	0,265 5
	$a = 1$	pD	4,47	4,95	5,33	5,45	5,68
	$r = 99,7$	$\log t_{0,5}$	1,240 5	0,785 3	0,505 1	0,397 9	0,255 3
	$a = 2$	pD	4,50	5,03	5,19	5,36	5,52
	$r = 99,6$	$\log t_{0,5}$	1,220 1	0,760 2	0,612 8	0,531 5	0,322 2
TMP	$a = 0$	pD	4,89	5,13	5,21	5,29	5,61
	$r = 99,9$	$\log t_{0,5}$	0,748 2	0,556 3	0,518 5	0,462 4	0,255 3
	$a = 0,5$	pD	4,77	4,83	4,99	5,08	5,43
	$r = 99,6$	$\log t_{0,5}$	0,863 3	0,812 9	0,668 7	0,612 8	0,415 0
	$a = 1$	pD	4,72	4,89	5,08	5,23	5,49
	$r = 98,8$	$\log t_{0,5}$	0,929 4	0,755 9	0,579 8	0,544 1	0,342 4
	$a = 2$	pD	4,71	4,92	5,15	5,34	5,50
	$r = 99,3$	$\log t_{0,5}$	0,963 8	0,763 4	0,602 1	0,518 5	0,379 0
TDP	$a = 0$	pD	4,61	4,96	5,27	5,34	5,47
	$r = 99,4$	$\log t_{0,5}$	1,028 0	0,656 9	0,438 3	0,306 6	0,138 5
	$a = 0,5$	pD	4,76	4,94	5,03	5,35	5,51
	$r = 99,8$	$\log t_{0,5}$	0,891 3	0,732 6	0,582 1	0,271 9	0,097 8
	$a = 1$	pD	4,49	4,88	5,02	5,21	5,47
	$r = 99,6$	$\log t_{0,5}$	1,329 0	0,754 8	0,661 6	0,397 4	−0,027 8
	$a = 2$	pD	4,48	4,73	4,91	5,14	5,44
	$r = 99,7$	$\log t_{0,5}$	1,362 9	1,054 0	0,770 3	0,413 1	0,104 5

On remarque sur ce tableau que l'effet du magnésium sur TMP est si faible que nous négligerons désormais l'étude de ce composé.

Par contre les ions magnésium modifient de façon considérable les variations de $t_{0,5}$ en fonction du pH pour la thiamine et son ester diphosphorique. D'autre part, les droites $\log t_{0,5} = f(\text{pD})$ nous ont permis de calculer les rapports

$$\frac{t_{0,5}\ (\text{sans } Mg^{2+}) - t_{0,5}\ (\text{avec } Mg^{2+})}{t_{0,5}\ (\text{sans } Mg^{2+})} = \frac{\Delta t}{t},$$

pour chaque composé et chaque concentration en ions magnésium dans la gamme de pD 4,5 à 6, avec un pas de 0,1. Ceci nous permet de tracer les courbes $\Delta t/t = f(\text{pD})$ dans chacun des cas (*fig.* 2).

L'examen de ces courbes fait apparaître que pour des valeurs de pD supérieures à environ 5, l'action du magnésium se traduit par une accélération de la vitesse d'échange du proton C_2 et en outre on constate que :

(*a*) le magnésium agit de façon plus importante sur le TDP que sur la thiamine;

(*b*) l'effet d'accélération pour le TDP atteint son maximum pour « *a* » = 1;

(*c*) pour la thiamine, l'effet d'accélération maximal est obtenu pour le rapport « *a* » = 0,5.

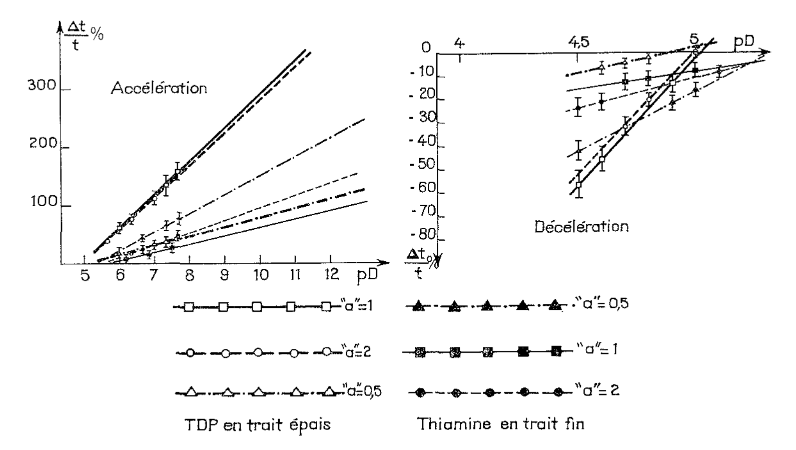


Fig. 2. — Variation du rapport $\Delta t/t$ en fonction du pD pour la thiamine et le TDP.

Pour des valeurs de pD inférieures à environ 5 l'ion magnésium a une action de ralentissement sur la vitesse d'échange et on peut constater en outre que :

(*a*) la décroissance la plus rapide est enregistrée pour le TDP avec « *a* » = 1;

(*b*) la thiamine, est dans ce cas encore, moins touchée que son ester;

(*c*) pour la thiamine c'est encore pour le rapport « *a* » = 0,5 que l'action est la plus marquée.

3. Discussion. — L'examen des courbes de la figure 2 permet d'établir la stœchiométrie des complexes éventuellement formés avec le magnésium.

(A) *Pour la thiamine.* — L'association la plus active est formée par 2 molécules de thiamine pour un ion magnésium. On peut imaginer qu'il y a formation d'un complexe par l'intermédiaire d'un des azotes du cycle aminopyrimidique : le $N_{1'}$. Cette supposition peut être étayée par plusieurs faits :

(*a*) l'équilibre de tautomérie existant entre les deux formes protonées de la thiamine en $N_{1'}$ et $N_{3'}$ ([8]) se traduit par l'élargissement du proton $H_{6'}$ à pH voisin de 5. A ce même pH nous avons tracé un spectre de thiamine avec du chlorure de magnésium dans le rapport 1/2 et nous constatons que l'élargissement paraît diminué;

(*b*) dans l'acide sulfurique ([9]), nous avions pu mettre en évidence à $-10°C$ les signaux de RMN correspondant aux protons de protonation portés par $N_{1'}$ et $N_{3'}$. La même expérience en présence de magnésium semble ne laisser apparaître que le signal dû au proton en $N_{3'}$ mais la disparition de ce signal peut certes s'expliquer par un échange plus rapide de ce proton avec le solvant du fait de l'introduction des ions magnésium.

(B) *Pour la thiamine diphosphate.* — Le complexe qui se forme et qui est du point de vue réactivité le plus important est le complexe 1/1. Ce fait est en bon accord avec les résultats obtenus par Grande ([10]) et Sable ([11]) qui proposent un complexe 1/1 entre TDP et d'autres cations divalents : manganèse et nickel.

Ce changement de stœchiométrie en passant de la thiamine au TDP met en évidence l'intervention de la chaîne phosphorique dans le complexe.

En conclusion, le résultat global de l'action des ions magnésium sur la vitesse d'échange du proton thiazolique est analogue dans le cas de la thiamine et du TDP. Par contre, le mécanisme de cette action paraît différent dans ces deux cas ce qui peut être rapproché de l'activité enzymatique de l'ester diphosphorique de la thiamine.

(*) Séance du 29 novembre 1976.

([1]) R. Breslow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1762.
([2]) P. Haake, L. P. Bausher et W. B. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 1113.
([3]) P. Haake et W. B. Miller, *J. Amer Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 4044.
([4]) D. E. Metzler, *The Enzymes*, Academic Press, New York, 1960, p. 302.
([5]) A.-M. Chauvet-Monges, C. Rogeret, C. Briand et A. Crevat, *Biochim. Biophys. Acta*, 304, 1973, p. 748.
([6]) J. W. Emsley, J. Feeney et L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon Press, 1965.
([7]) P. K. Glasoe et F. A. Long, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 188.
([8]) A.-M. Chauvet-Monges, Y. Martin-Borret, A. Crevat et J. Fournier, *Biochimie*, 52, 1974, p. 1269.
([9]) J. Fournier, A.-M. Chauvet-Monges et A. Crevat, *J. Chim. Phys.*, 72, 1975, p. 51.
([10]) H. G. Grande, R. L. Haughton et C. Veeger, *Eur. J. Biochem.*, 37, 1973, p. 563.
([11]) A. A. Gallo et H. Z. Sable, *J. Biol. Chem.*, 250, 1975, p. 4986.

J.-P. M., M. D., A.-M. C.-M. et A. C. :
Laboratoire de Physique biologique,
U.E.R. de Pharmacie,
27, *Boulevard Jean-Moulin,*
13385 *Marseille Cedex* 4 ;

J. F. :
Laboratoire de Chimie Bio-organique,
I.U.T. Belle-Beille,
49000 *Angers.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure de l'effet diélectrique non linéaire par la détection de l'harmonique d'ordre* 3. Note (*) de **Jean-Marie Thiébaut**, transmise par M. Jean Barriol.

Un champ électrique sinusoïdal intense appliqué sur un diélectrique non linéaire produit un courant contenant des harmoniques. La détection de l'harmonique d'ordre 3 est utilisée pour déterminer le facteur de Piekara. Cette méthode permet de s'affranchir de l'effet d'échauffement mais elle est limitée aux liquides très peu conducteurs à cause de la contribution des composantes harmoniques du courant de conduction.

A strong sinusoidal field applied on a non linear liquid dielectric gives rise to current showing high order harmonics. The detection of the third harmonic allows one to determine the Piekara factor. This method seems to be free of the heating effect but is presently limited to very low conductivity systems, in order to prevent substancial perturbations inherent in non linear conduction currents.

La mesure de l'effet diélectrique non linéaire est faite habituellement en observant la fréquence d'un circuit oscillant dans lequel est placée la cellule de mesure soumise à un champ électrique intense.

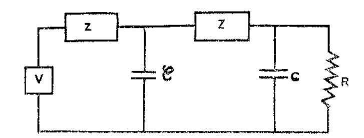


Fig. 1. — Schéma équivalent du mesureur d'impédance non linéaire.

Des méthodes impulsionnelles ont été mises au point pour éviter un échauffement du liquide lorsque celui-ci est trop conducteur [(1), (2)].

Nous proposons une nouvelle méthode permettant de s'affranchir de l'effet de l'échauffement. Elle consiste à appliquer une tension sinusoïdale de grande pureté spectrale sur la cellule et de détecter la composante harmonique d'ordre 3 du courant qui la traverse.

L'appareillage utilisé est le mesureur d'impédance non linéaire CLTI (3). Il est composé de deux parties distinctes. La première fournit la tension sinusoïdale intense de fréquence 10 kHz appliquée aux bornes de la cellule et comporte principalement un oscillateur, un amplificateur de puissance, un filtre passe-bas et un transformateur. La seconde partie est destinée à mesurer la composante harmonique de fréquence 30 kHz produite par la non-linéarité de la cellule et comporte un filtre passe-haut et un détecteur accordé à la fréquence 30 kHz.

La cellule de mesure est un condensateur plan parallèle. L'écartement des électrodes est fixé par une cale interchangeable. La distance entre les électrodes d est mesurée en faisant la différence entre l'épaisseur de la cale et celle d'une cale usinée de façon que les électrodes soient en contact. La régulation de la température est assurée par une circulation d'eau dans le corps de la cellule.

La capacité $\mathscr{C}$ de la cellule dépend de la tension y entre les électrodes et peut s'écrire sous la forme

$$\mathscr{C} = C_2 + C_1(1 + by^2) \qquad (1)$$

où C_1 est la capacité entre les électrodes mesurée à champ faible, C_2 est la capacité parasite supposée linéaire et b le coefficient non linéaire de la cellule qui peut s'exprimer en fonction du facteur de Piekara $\Delta\varepsilon/E^2$ par :

(2) $$b = \frac{\Delta\varepsilon}{E^2}\,\frac{1}{3\,\varepsilon\,d^2}.$$

La tension y peut être décomposée en une composante fondamentale $y_1 = V \sin \omega t$ et des harmoniques dont nous ne retenons que la composante d'ordre 3 : $y_2 = v \sin(3\,\omega\,t+\varphi)$.

La relation donnant l'amplitude de l'harmonique 3 s'obtient en considérant le schéma équivalent de l'appareil représenté sur la figure 1, dans lequel z et Z sont respectivement les impédances équivalentes des filtres passe-bas et passe-haut. z est supposée nulle à la

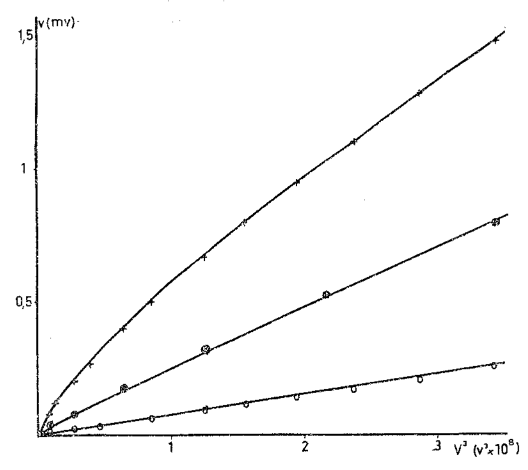


Fig. 2. — Résultats pour le 1.1.1 trichloroéthane.

$t = 25°C$; $+$, $\sigma = 10^{-9}\,\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$; $\bullet$, $\sigma = 2.10^{-10}\,\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$; $\circ$, $\sigma = 10^{-10}\,\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

fréquence 10 kHz et infinie à la fréquence 30 kHz alors que Z est supposée infinie à 10 kHz et nulle à 30 kHz. R est la résistance d'entrée du détecteur. La capacité d'entrée du détecteur C est petite devant celle de la cellule et a été négligée.

L'harmonique 3 est inférieure de plusieurs ordres de grandeurs à la composante fondamentale, et un calcul de perturbation conduit à l'équation 3 :

(3) $$R(C_2+C_1)\frac{dy_2}{dt} + y_2 = 3\,b\,RC_1\,y_1^2\frac{dy_1}{dt}.$$

La résolution de l'équation 3 conduit à l'amplitude v de l'harmonique 3 :

(4) $$v = \frac{1}{12\,\varepsilon}\,\frac{\Delta\varepsilon}{d^2 E^2}\,\frac{C_1}{C_1+C_2}\,\frac{V^3}{[1+1/9\,R^2(C_2+C_1)^2\,\omega^2]^{1/2}}$$

et l'angle de phase φ est donné par :

$$\text{tg}\,\varphi = 3\,R(C_2+C_1)\,\omega.$$

La relation 4 permet de déterminer $\Delta\varepsilon/E^2$ à partir des valeurs de v et V lues directement sur l'appareil de mesure. C_1 est calculée par la formule du condensateur plan et C_2+C_1 est mesurée au pont de mesure. $R = 100\ k\,\Omega$ et $\omega = 6{,}28.10^4$ rad/s.

En pratique, les circuits ne se comportent pas de façon idéale, et pour mesurer des petites valeurs de $\Delta\varepsilon/E^2$ il est nécessaire de soustraire de v le signal v' obtenu en remplaçant la cellule par un condensateur à air de même capacité.

Nous avons mesuré avec ce dispositif l'effet non linéaire d'un échantillon de benzène et qualité « puriss » séché sur sodium. Pour une distance entre les électrodes de 0,19 mm et une tension $V = 500\ V_{eff}$, nous avons obtenu $v = 22\ \mu\ V_{eff} \pm 4\ \mu\ V_{eff}$ identique à la valeur de v' lorsque la cellule est remplacée par un condensateur à air de même capacité. de qui conduit à $\Delta\varepsilon/E^2 = 0 \pm 0{,}02.10^{-18}\ m^2.V^{-2}$.

Nous avons mesuré également l'effet diélectrique non linéaire de l'éther diéthylique purifié par distillation et séché sur sodium. La tension v est proportionnelle à V^3 et la pente de la droite obtenue conduit à $\Delta\varepsilon/E^2 = 2{,}8.10^{-18}\ m^2.V^{-2} \pm 0{,}2.10^{-18}\ m^2.V^{-2}$ en bon accord avec une valeur déterminée précédemment ([4]).

Nous avons enfin mesuré la composante harmonique d'ordre 3 produit par le 1,1,1 trichloroéthane. Afin de vérifier l'influence de la conductibilité, la cellule de mesure a été placée dans un circuit d'électrodialyse et les mesures ont été faites à différents stades de la purification. Les résultats apparaissent sur la figure 2.

Pour une conductibilité $\sigma = 10^{-10}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ la linéarité entre v et V^3 est respectée et la pente de la droite donne $\Delta\varepsilon/E^2 = 8{,}4.10^{-18}\ m^2.V^{-2} \pm 0{,}4.10^{-18}\ m^2.V^{-2}$ et une purification plus poussée ne modifie que très peu cette valeur. Lorsque la conductibilité est plus élevée, la tension v est anormalement grande et v ne dépend plus linéairement de V^3.

Ceci peut être attribué à une non-linéarité du courant de conduction qui vient s'ajouter à celle du courant capacitif et perturber les mesures ([5]). Nous avons également observé ce phénomène avec d'autres liquides de conductibilité relativement importante.

La méthode de mesure de l'effet diélectrique non linéaire décrite ici est facile à mettre en œuvre et nécessite des champs électriques sensiblement moins intenses que les méthodes habituelles. Mais lorsque la conductibilité dépasse $10^{-10}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ la perturbation apportée par le courant de conduction est telle que la méthode n'est plus applicable.

(*) Séance du 8 décembre 1976.

(1) J. Malecki, *Acta Phys. Pol.*, 21, 1962, p. 13.
(2) G. P. Jones et T. Krupkowski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, II, 70, 1974, p. 862.
(3) Mesureur d'impédance non linéaire CLTI de Radiometer (Copenhague).
(4) J. M. Thiebaut, J. L. Rivail et J. Barriol, *J. Chem. Soc. Faraday trans.*, II, 68, 1972, p. 1253.
(5) W. Furmanski, I. Stralkowski et J Hurwic, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 223.

Laboratoire de Chimie théorique,
Université de Nancy I,
Équipe de Recherche associée n° 22 au C.N.R.S.,
Case Officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude spectroscopique d'une réaction chimique oscillante.*
Note (*) de **Jean-Claude Roux** et **Christian Vidal**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Au cours d'une réaction chimique oscillante on a identifié plusieurs espèces intermédiaires. L'amplitude de variation des concentrations et les déphasages entre extremums ont également été déterminés.

Several intermediate species involved during the course of an oscillating chemical reaction are identified. Extent of their concentration variations and phase shift between extrema are reported.

L'intérêt porté aux réactions chimiques oscillantes a cru très rapidement ces dernières années [(1), (2)], tant en raison des développements de la thermodynamique non linéaire des processus irréversibles, que de l'observation de phénomènes périodiques dans le monde vivant, phénomènes dont la glycolyse offre aujourd'hui l'exemple le plus connu.

On a décrit récemment (3) un dispositif, spécialement mis au point pour étudier de telles réactions chimiques, qui autorise une détermination précise de l'amplitude de variation et de la phase des différentes réponses (4) mesurables. Dans cette Note on présente les résultats obtenus par analyse spectroscopique d'une réaction donnée et les conclusions qui s'en dégagent en vue de l'établissement d'un schéma réactionnel satisfaisant.

L'objet d'étude est la réaction décrite par Briggs et Raucher (5), déjà largement étudiée au laboratoire (6), soumise aux contraintes suivantes :

$$[H_2O_2]_0 = 1{,}1 \text{ mole.l}^{-1}, \qquad [KIO_3]_0 = 0{,}019 \text{ mole.l}^{-1},$$

$$[CH_2(COOH)_2]_0 = 0{,}013 \text{ mole.l}^{-1}, \qquad [MnSO_4]_0 = 0{,}004 \text{ mole.l}^{-1},$$

$$[HClO_4]_0 = 0{,}057 \text{ mole.l}^{-1}, \qquad T = 25°C, \qquad \tau = 4{,}8 \text{ mn}.$$

La réponse mesurée est l'absorption de la lumière, qui dépend de la longueur d'onde et de l'instant du cycle où est effectuée la mesure : D.O. = $F(\lambda, t)$. Le dispositif expérimental permet de déterminer la fonction D.O. = $F_\lambda(t)$ pour toute une série de longueurs d'onde. A partir de la matrice de résultats ainsi constituée, on obtient ensuite, par une simple opération de tri, la fonction D.O. = $F_t(\lambda)$, c'est-à-dire le spectre de la solution à divers instants. A titre d'exemple, la figure 1 présente la spectre observé entre 330 et 760 nm, 3,9 s après l'origine du temps fournie par le potentiel redox (3); sur cette figure les croix indiquent les densités optiques mesurées, déduction faite de l'absorption due à l'eau oxygénée.

L'analyse d'un tel spectre conduit à distinguer trois domaines limités par les longueurs d'onde 380 et 620 nm :

— 380 nm $< \lambda <$ 620 nm : le spectre de l'iode avec son maximum aux environs de 460 nm est aisément reconnaissable comme en témoigne la figure 1;

— $\lambda >$ 620 nm : la densité optique mesurée ne dépend pas de la longueur d'onde. En d'autres termes, on est en présence d'un fond continu. Étant donné qu'aucune espèce chimique ne présente une absorption indépendante de la longueur d'onde, nous avons admis que le dégagement gazeux accompagnant la réaction était responsable, par diffraction de la lumière, d'une atténuation du faisceau lumineux. Cette hypothèse se

trouve corroborée par des mesures réalisées dans le même réacteur qui ont permis de mettre en évidence une diminution de la transmission, sensiblement uniforme dans tout le domaine spectral, résultant du dégagement de bulles d'oxygène au cours de la décomposition d'une solution d'eau oxygénée. Le fond continu étant d'amplitude variable au cours d'un cycle, on en déduit que les oscillations temporelles de la densité optique reflètent la variation dans le temps de la densité des bulles gazeuses. On dispose ainsi d'un moyen, quelque peu indirect, de déterminer l'intensité et la périodicité de ce dégagement gazeux(*fig.* 2 *d*);

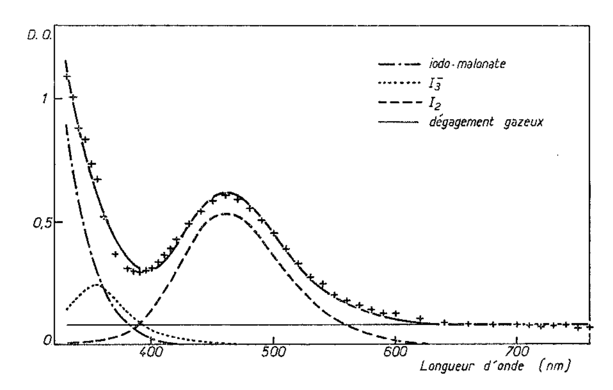


Fig. 1. — Spectre d'absorption mesuré (+ +) et calculé (——) à partir des composantes identifiées.

— $\lambda < 380$ nm : les oscillations de densité optique ont lieu autour d'une valeur moyenne de l'ordre de 1. Par conséquent il existe au moins une espèce produite à chaque cycle dont la concentration moyenne ne demeure stationnaire qu'en raison du flux traversant le réacteur. On ne peut attribuer en totalité cette absorption à l'ion I_3^-, dont l'apparition semble pourtant très probable, car on sait que son spectre (7) présente un maximum prononcé à 350 nm. Il est donc nécessaire d'envisager la présence d'une autre espèce. Dans le milieu considéré, mélange d'iodate et d'acide malonique, la formation d'un iodo-malonate paraît très vraisemblable. L'étude spectroscopique d'une solution d'iodo-malonate de potassium préparé au laboratoire (8) révèle effectivement une absorption rapidement croissante dans l'ultraviolet. Toutefois, on constate que cette espèce ne peut, à elle seule, rendre compte de la forme du spectre entre 330 et 380 nm. C'est pourquoi on est amené à faire l'hypothèse que l'absorption observée résulte de la présence des deux espèces : I_3^- et iodo-malonate.

L'analyse précédente conduit donc à admettre que trois espèces intermédiaires (I_2, I_3^-, iodo-malonate) et le dégagement de gaz sont responsables du spectre observé expérimentalement. Cette conclusion est confirmée en calculant, par une méthode de moindres carrés, les différentes contributions. La somme de ces contributions, qui apparaissent sur la figure 1, et les résultats expérimentaux sont en bon accord quel que soit l'instant considéré. En répétant l'analyse à chaque instant du cycle, on obtient les oscillations temporelles de $[I_2]$ (*fig.* 2 *a*), $[I_3^-]$ (*fig.* 2 *b*), [iodo-malonate] (*fig.* 2 *c*) et de la densité de bulles (*fig.* 2 *d*). On en tire un ensemble d'informations importantes :

— amplitude de variation et valeur des différentes concentrations;

— phase des extremums.

Les valeurs absolues des extremums sont rassemblées dans le tableau, tandis que la figure 3 illustre les déphasages relevés.

TABLEAU

Espèce	$[I_2]$ (mole.l^{-1})	$[I_3^-]$ (mole.l^{-1})	[iodo-malonate] (mole.l^{-1})	Dégagement gazeux (D.O./cm)
Maximum..........	$6{,}9.10^{-5}$	$1{,}2.10^{-6}$	$7{,}2.10^{-4}$	$9{,}8.10^{-3}$
Minimum..........	$1{,}4.10^{-5}$	$9{,}2.10^{-7}$	$6{,}7.10^{-4}$	$5{,}8.10^{-3}$

La variation relative de la concentration en iodo-malonate reste très faible au cours d'un cycle (< 10 %). Par contre $[I_3^-]$ et $[I_2]$ changent de manière beaucoup plus marquée.

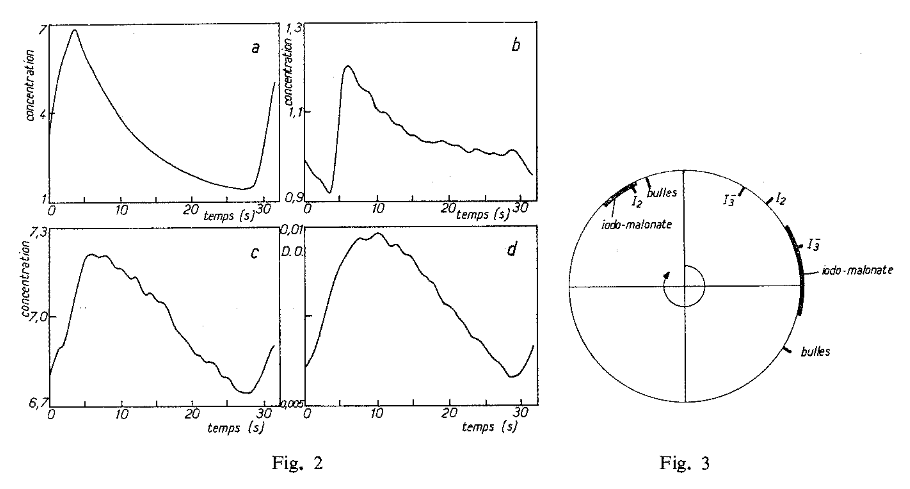


Fig. 2. — (*a*) 10^5 $[I_2]$ (mole.l^{-1}); (*b*) 10^6 $[I_3^-]$ (mole.l^{-1}); (*c*) 10^4 [iodo-malonate] (mole.l^{-1}); (*d*) absorption due au gaz (cm^{-1}).

Fig. 3. — Phases des extremums (maximums à l'extérieur et minimums à l'intérieur du cercle).

De plus, l'amplitude de variation de $[I_2]$ est supérieure de 2 ordres de grandeur à celle de $[I_3^-]$. On note que $[I_3^-]$ atteint sa valeur minimale tandis que $[I_2]$ croît fortement. On remarque également que la concentration de l'iode augmente de manière rapide pour diminuer ensuite plus lentement, contrairement à ce que l'on observe [(9), (10)] dans la réaction de Bray, pourtant voisine.

Les relations de phase (*fig.* 3) n'appellent pas de commentaire particulier, si ce n'est que maximum et minimum de la concentration en iodo-malonate ne peuvent être situés avec une très bonne précision. A cet égard, l'échelle très dilatée de la figure 2 *c* ne doit pas faire illusion. Il est clair que ces relations de phase constituent une information capitale pour la mise sur pied d'un schéma réactionnel qui devra, de toute évidence, respecter, sinon les valeurs exactes, du moins l'ordre d'apparition des extremums de concentration des différentes espèces.

Des conclusions plus complètes pourront être obtenues grâce à la mesure d'autres réponses : température, potentiel électrochimique des ions I^-, potentiel redox. L'identi-

fication par voie chromatographique de la nature du dégagement gazeux (O_2 selon toute vraisemblance) et la mesure du déphasage entre production et dégagement du gaz devrait nous renseigner sur le rôle éventuel d'un phénomène de sursaturation. Par ailleurs, l'étude spectroscopique des réactions de Bray et de Zhabotinsky qui est actuellement en cours, permettra d'examiner à la lumière de faits nouveaux les schémas réactionnels proposés par Noyes [(10), (11)].

(*) Séance du 20 décembre 1976.

(1) G. Nicolis et J. Portnow, *Chem. Rev.*, 73, 1973, p. 365; *Faraday symposia of the Chemical Society* n° 9, University Press, Aberdeen, 1975.

(2) A. Pacault, P. de Kepper, P. Hanusse, C. Vidal et J. Boissonade, *Accounts of Chemical Research*, 9, 1976, p. 438.

(3) J. C. Roux, S. Sanchez et C. Vidal, *Comptes rendus*, 282, série B, 1976, p. 451.

(4) La terminologie propre à l'étude des réactions oscillantes est précisée dans (2) et dans *Fundamenta Scientiae*, n° 52, Université Louis-Pasteur, Strasbourg, 1976.

(5) T. S. Briggs et W. C. Raucher, *J. Chem. Educ.*, 50, 1973, p. 496.

(6) P. de Kepper, A. Pacault et A. Rossi, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 199; P. de Kepper, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 25.

(7) A. D. Awtrey et R. E. Connick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4090.

(8) Cette synthèse a été réalisée par P. de Kepper.

(9) H. Degn, *Acta Chem. Scand.*, 21, 1967, p. 1057.

(10) K. R. Sharma et R. M. Noyes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 4345.

(11) D. Edelson, R. J. Field et R. M. Noyes, *Inter. J. Chem. kinetics*, 7, 1975, p. 417.

Centre de Recherches Paul-Pascal,
domaine universitaire,
33405 *Talence Cedex.*

CATALYSE. — *Hydrogénation compétitive des hydrocarbures aromatiques sur catalyseurs nickel-tungstène sulfurés; rôle du nickel.* Note (*) de **Jean-Pierre Franck**, **Jean-Claude Marquois** et **Michel Derrien**, présentée par M. Paul Laffitte.

La détermination des réactivités du benzène et de quelques alkylbenzènes a permis d'établir qu'en hydrogénation sur catalyseurs nickel-tungstène sulfurés et sur sulfure de tungstène, le benzène était le moins réactif, contrairement à ce qui est observé sur nickel métallique. Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse selon laquelle le nickel agit en tant que promoteur de l'activité du sulfure de tungstène.

Benzene and some alkylbenzenes have been hydrogenated on nickel-tungsten and tungsten sulphide catalysts in a competitive way. The comparison of the reactivities obtained shows that in this kind of catalyst, benzene is the less reactive whereas it is the most reactive on nickel metal catalysts. Moreover, the reactivities classifications determined on nickel-tungsten and tungsten sulphides catalysts are the same. These results are in good agreement with the hypothesis assuming that the nickel acts as a promotor for tungsten sulphide activity.

Les catalyseurs d'hydrodésulfuration, d'hydrogénation, d'hydrocraquage, associant sous forme d'oxydes déposés sur un support tel que par exemple une alumine ou une silice-alumine, un métal du groupe VI A (molybdène ou tungstène) et un métal du

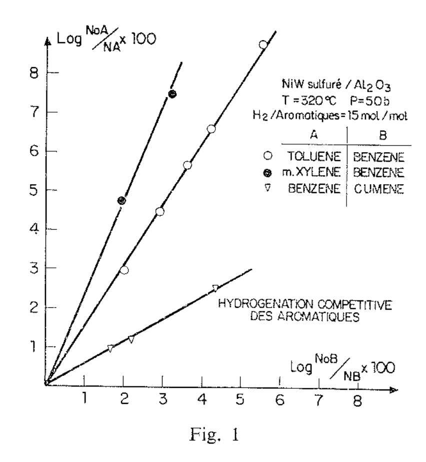


Fig. 1

groupe VIII (cobalt ou nickel) et actifs sous forme sulfurée, ont déjà fait l'objet de nombreux travaux [([1]) à ([6])]. Il a, entre autres, été montré qu'il y avait, de manière très nette, action coopérative des deux métaux ([1]) et que l'activité maximale, quelle que soit la réaction d'hydrotraitement considérée, était obtenue pour un rapport atomique peu différent de 3, entre le métal du groupe VI A et le métal du groupe VIII ([2]). Bien que ces phénomènes n'aient reçu à ce jour aucune explication fondamentale complète, les auteurs s'accordent à attribuer à l'élément du groupe VIII le rôle de promoteur de l'activité du sulfure du métal du groupe VI A.

Pour essayer de préciser le rôle du nickel dans les catalyseurs d'hydrogénation nickel-tungstène sulfurés, nous nous sommes intéressés à l'hydrogénation compétitive d'hydrocarbures aromatiques pris deux à deux, afin de déterminer les réactivités comparées de ces hydrocarbures sur nickel-tungstène sulfuré et sur sulfure de tungstène.

Il est en effet connu qu'en hydrogénation des hydrocarbures aromatiques, les ordres de réactivités sont inverses sur nickel métal et sur sulfure de tungstène [(7), (8)]. Il était dès lors intéressant en soi de déterminer l'ordre de réactivité des hydrocarbures aromatiques en hydrogénation sur nickel-tungstène sulfuré. Par ailleurs, la comparaison des classements des réactivités pour le nickel métallique, le sulfure de tungstène et le nickel-tungstène sulfuré était susceptible d'apporter des informations quant au rôle du nickel dans les catalyseurs nickel-tungstène.

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE. — Les essais sont conduits en dynamique dans un appareillage classique pour le test des catalyseurs sous pression. Les réactifs utilisés, de pureté supérieure à 99,9 % en poids, sont hydrogénés en solution dans du normal-heptane de

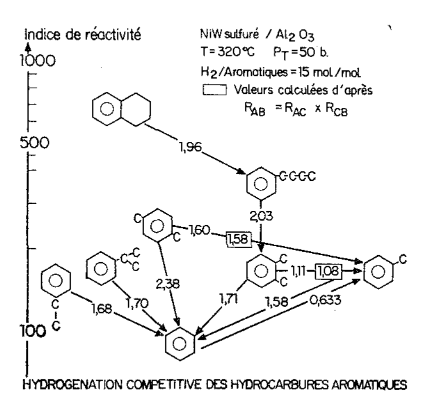


Fig. 2

même pureté, à raison de 0,65 mol/l de chacun des deux hydrocarbures aromatiques en présence. Du diméthyldisulfure est injecté en continu afin de maintenir l'état de sulfuration des catalyseurs. Les recettes liquides et gaz sont analysées par chromatographie.

Les catalyseurs sont préparés par imprégnation de billes d'alumine ayant une surface spécifique de 250 m^2/g et un volume poreux total de 0,6 ml/g, par une solution aqueuse des sels précurseurs nitrate de nickel et méta-tungstate d'ammonium. Ils sont séchés à 120°C puis calcinés sous air 3 h à 550°C. Ils contiennent 0,112 atome-gramme de métaux (VI A) ou (VI A+VIII) pour 100 g de catalyseur avec un rapport atomique W/Ni = 3.

Les mesures cinétiques sont effectuées à 320°C, sous une pression totale de 50 bar pour les catalyseurs nickel-tungstène et de 80 bar pour les catalyseurs tungstène seul moins actifs, avec un rapport molaire hydrogène/hydrocarbures aromatiques = 15; la vitesse spatiale est ajustée pour obtenir des taux d'hydrogénation compris entre 5 et 30 % par rapport à chacun des aromatiques en compétition.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Dans nos conditions expérimentales, les performances des catalyseurs restent stables, la variation d'activité est inférieure à 5 % après 150 h de fonctionnement. La variation des performances obtenues est également inférieure à 5 % quand la vitesse linéaire varie de 0,64 à 0,23 cm/s ou que la granulométrie des catalyseurs varie de 3 à 1 mm, ce qui traduit l'absence de limitation diffusionnelle extra et

intragranulaire [9]. Du point de vue cinétique, les résultats obtenus sont exploitables suivant un ordre unitaire par rapport à l'hydrocarbure aromatique avec dégénérescence d'ordre par rapport à l'hydrogène compte tenu du large excès d'hydrogène mis en œuvre.

Le rapport des réactivités entre deux hydrocarbures A et B, défini par la relation $R_{AB} = k_A b_A / k_B b_B$, k_i et b_i désignant respectivement les constantes de vitesse et les coefficients d'absorption, peut aussi s'écrire comme établi par ailleurs dans l'hydrogénation compétitive des oléfines [10] $R_{AB} = (\log N_{0A}/N_A)/(\log N_{0B}/N_B)$ avec N_{0i} nombre initial et N_i nombre final de moles, et qui traduit une relation linéaire entre $\log N_{0A}/N_A$ et $\log N_{0B}/N_B$, ce qui a été vérifié (*fig.* 1). Dans le domaine expérimental exploré, R_{AB} est indépendant de la pression; ainsi pour le couple toluène-*n*-butylbenzène, le rapport des réactivités est trouvé égal à 2,05 pour une pression totale de 50 bar et égal à 2,00 pour une pression totale de 80 bar, toutes choses égales par ailleurs.

L'ensemble des résultats obtenus sur catalyseur nickel-tungstène sulfuré est rapporté sur la figure 2, sur laquelle on peut lire les rapports de réactivités des différents hydrocarbures aromatiques traités, ainsi que les indices de réactivité $I_i = R_{iB} \times I_B$ par rapport au benzène auquel nous avons, arbitrairement, attribué un indice de réactivité $I_B = 100$.

De ces résultats, il ressort que sur catalyseur nickel-tungstène sulfuré, le benzène est le moins réactif, tout comme déjà signalé par Lozovoi [7] sur sulfure de tungstène et vérifié dans le présent travail alors qu'il est le plus réactif sur nickel métallique (*voir* tableau donnant les indices de réactivité comparés du benzène et de quelques alkylbenzènes).

TABLEAU

	Benzène	Toluène	*o*-Xylène	*m*-Xylène	*n*-Butyl-benzène	Tétraline
WS_2/Al_2O_3 [a].....	100	142	190	—	237	711
WS_2/Al_2O_3 [b]......	100	230	—	330	—	250
Ni/Al_2O_3 [c].......	100	40	—	22	—	23,6

[a] Présent travail, 80 bar, 320 °C.
[b] Lozovoi [7], 150-200 bar, 400-420 °C.
[c] Lozovoi [7], 30-35 bar, 40-140 °C.

CONCLUSION. — L'hydrogénation en compétition du benzène et de quelques alkylbenzènes sur catalyseurs nickel-tungstène sulfurés a permis d'en déterminer les réactivités comparées sur ce type de catalyseur. Il apparaît que sur nickel-tungstène sulfuré, le benzène est hydrogéné moins rapidement que les alkylbenzènes contrairement à ce qui est observé sur nickel métallique. Par ailleurs, pour les hydrocarbures étudiés, l'ordre des réactivités est le même sur nickel-tungstène sulfuré et sur sulfure de tungstène. Ce dernier résultat semble indiquer que les sites actifs pour l'hydrogénation des aromatiques sur catalyseurs nickel-tungstène sulfurés sont comparables à ceux existant dans le sulfure de tungstène, leur nombre et/ou leur qualité étant modifiés par la présence du sulfure de nickel, lui-même inactif dans les conditions expérimentales utilisées. Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse généralement admise selon laquelle l'élément du groupe VIII agit en qualité de promoteur de l'activité du sulfure du métal du groupe VI A.

(*) Séance du 20 décembre 1976.

([1]) J. T. RICHARDSON, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 3, (2), 1964, p. 154.
([2]) S. P. AHUJA, *Thèse*, Paris, 1967.
([3]) G. HAGENBACH, *Thèse*, Grenoble, 1972.
([4]) G. HAGENBACH, Ph. COURTY et B. DELMON, *J. Catal.*, 31, 1973, p. 264.
([5]) R. J. H. VOORHOEVE et J. C. M. STUIVER, *J. Catal.*, 23, 1971, p. 228, 236 et 243.
([6]) M. LINERO, *Thèse*, Paris, 1974.
([7]) A. V. LOZOVOI et S. A. SENYAVIN, *Khim. Pererabotka Topliv* (*Chemical Processing of Fuels*) Izd. Akad. Nauk S.S.S.R., Moscou 1957, p. 180.
([8]) J. P. WAUQUIER et J. C. JUNGERS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 1280.
([9]) G. A. L'HOMME, *Ind. Chim. Belge.*, 35, n° 3, 1970, p. 179.
([10]) R. MAUREL et J. TELLIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4191.

Institut français du pétrole,
B.P. n° 311,
92506 *Rueil-Malmaison Cedex.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude voltampérométrique de composés organiques solides dispersés dans des électrodes de carbone à liant électrolytique.* Note (*) de

Gérard Matricali, **Momar Dieng**, **Jean-François Dufeu** et **Michel Guillou**, présentée par M. Georges Champetier.

Différents modèles d'électrodes de carbone à liant électrolytique ont été décrits. Les courbes voltampérométriques tracées sur ce type d'électrode, contenant des composés quinoniques solides mis en présence d'électrolyte aqueux, ont été étudiées. On a recherché le processus de la transformation de ces composés aux électrodes envisagées. On a mis en évidence l'influence de la constitution et du conditionnement des électrodes sur les caractéristiques de la transformation qui y est mise en jeu.

Different patterns of carbon electrodes with an electrolytic ligand were described, voltammetric curves plotted, with such electrodes, containing solid quinonic components in the presence of an aqueous electrolyte, were studied. The transformation process of these components within the electrodes was analyzed. The influence of the electrodes composition ans shaping over their transformation characteristics was evidenced.

INTRODUCTION. — Les électrodes de pâte de carbone classiques sont constituées par une dispersion de produit actif dans du carbone imprégné d'un liant organique non conducteur. Elles ont été utilisées pour l'étude des propriétés électrochimiques de composés insolubles à l'interface électrode-électrolyte [(1), (2), (3)] et pour la réalisation d'électrodes indicatrices [(4), (5)]. Un nouveau type d'électrode a été envisagé, où le liant est constitué par l'électrolyte lui-même. Cette technique permet à toute la matière active dispersée dans l'électrode de prendre part aux transformations électrochimiques. Ces électrodes sont employées pour des études analytiques classiques [(6) à (9)] et pour la réalisation de nouvelles électrodes de générateurs électrochimiques [(10), (11), (12)].

Nous nous sommes proposé d'étudier les courbes voltampérométriques tracées sur des composés quinoniques insolubles, tels que l'anthraquinone 9.10 et le chloranile, dispersés dans ces électrodes en présence d'électrolyte aqueux.

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE. — Les matériaux étudiés sont dispersés dans du carbone qui assure, par ses caractéristiques propres, une bonne conductivité électronique dans l'échantillon et une imprégnation de l'électrolyte au voisinage de la matière active. Ces conditions peuvent être satisfaites par deux types d'électrodes : les électrodes de poudre et les électrodes rigides imprégnées.

Les électrodes de poudre sont constituées d'un mélange intime de carbone et de matière active homogénéisé et imprégné d'électrolyte. Nous avons utilisé des poudres contenant 50 mg de noir d'acétylène et de matière active, l'imprégnation a été réalisée par une solution d'acide sulfurique. Ces poudres imprégnées sont mises en œuvre dans des cellules qui permettent d'assurer un apport électronique et électrolytique à la matière active [(9), (10), (12)].

Les électrodes rigides sont préparées par compression d'un mélange identique additionné d'un peu de téflon pour assurer la bonne tenue mécanique de l'échantillon. Les mélanges utilisés contenaient 200 mg de graphite ou de noir d'acétylène, 50 mg de matière active et de « téflon », ils ont été compressés sous 7 t/cm^2 et conditionnés dans l'acide sulfurique dilué. Ces électrodes sont mises en œuvre dans des cellules où elles sont en contact par une de leur face avec un collecteur électrique et par l'autre avec l'électrolyte (12).

Les électrodes de poudre assurent une meilleure imprégnation que les électrodes rigides mais ces dernières donnent des échantillons de caractéristiques physiques plus aisément reproductibles et mesurables.

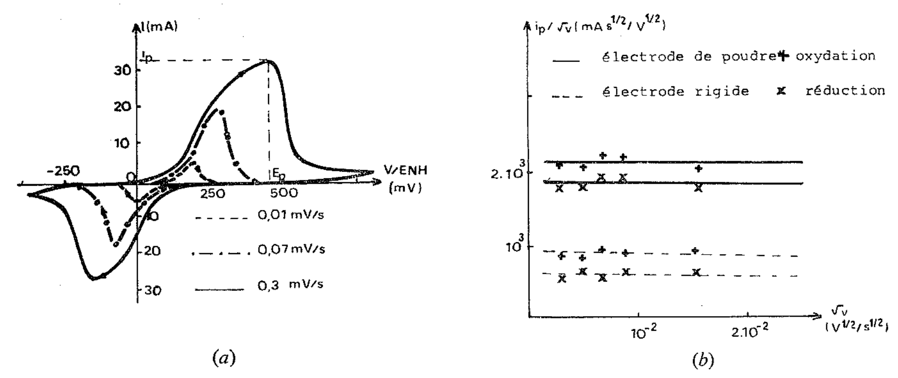


Fig. 1. — Influence de la variation de la vitesse de balayage sur le tracé des courbes I-V. Anthraquinone.
(*a*) Allure générale des courbes. Électrode de poudre.
(*b*) Variation de i_p avec la vitesse de balayage.

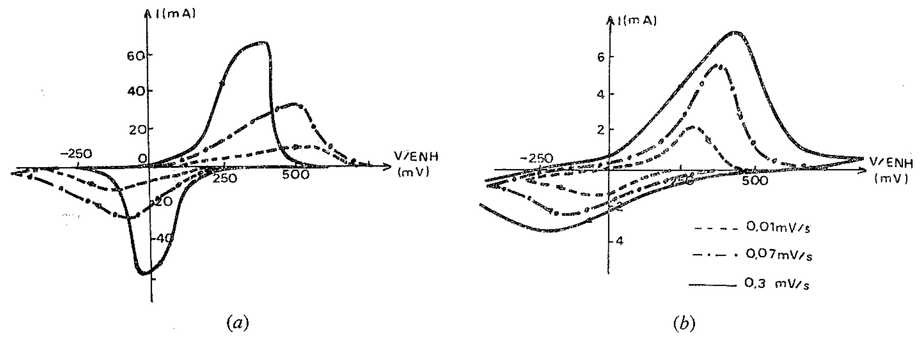


Fig. 2. — Influence de l'acidité sur l'allure des courbes I-V. Anthraquinone sur électrode de poudre.
(*a*) - - - - H_2SO_4, 0,1 N; — . — . H_2SO_4, 0,8 N; ——— H_2SO_4, 2,25 N.
(*b*) H_2SO_4, 0,1 N.

Les études ont été menées dans des cellules électrochimiques à trois électrodes, l'électrode de travail étant de section circulaire apparente de 1 cm^2.

Étude des courbes voltampérométriques. — Elle a été réalisée en voltampérométrie cyclique à vitesse de balayage constante, inférieure à 100 mV/mn pour minimiser l'importance des courants résiduels. Les résultats ont été enregistrés sous forme de courbes I-V donnant les variations de l'intensité enregistrée à l'électrode en fonction du potentiel imposé.

Les courbes obtenues (*fig.* 1 *a*) présentent des pics en réduction et en oxydation qui sont reproductibles et qui sont caractérisés par les coordonnées de leurs maxima « I_p » et « E_p ». L'évaluation des capacités mises en jeu par intégration de la surface des pics indique que les quantités d'électricité correspondant à la réduction et à la réoxydation sont pratiquement égales et supérieures à 1 F/mole de produit actif.

Ces observations associées à la très faible solubilité des espèces considérées, aux valeurs élevées des intensités enregistrées et aux constatations réalisées antérieurement sur des électrodes de même type [(6), (9), (10)], conduisent à attribuer les courbes obtenues à une transformation au sein de l'électrode mettant directement en jeu les espèces actives à l'état solide et les protons selon un schéma global du type

$$Q\downarrow + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows QH_2\downarrow.$$

Les courbes tracées pour un même conditionnement protonique font apparaître un élargissement et une augmentation de l'intensité des pics quand la vitesse de balayage croît. La figure 1 *b* indique que pour l'anthraquinone, à des vitesses inférieures à 20 mV/mn, quel que soit le type d'électrode utilisé, l'intensité de pic suit la loi : $I_p = k\,v^{1/2}$ où k est une constante et v la vitesse de balayage en potentiel. Pour une gamme plus étendue de vitesses, on a relevé sur l'anthraquinone et le chloranile, les valeurs des potentiels de pics

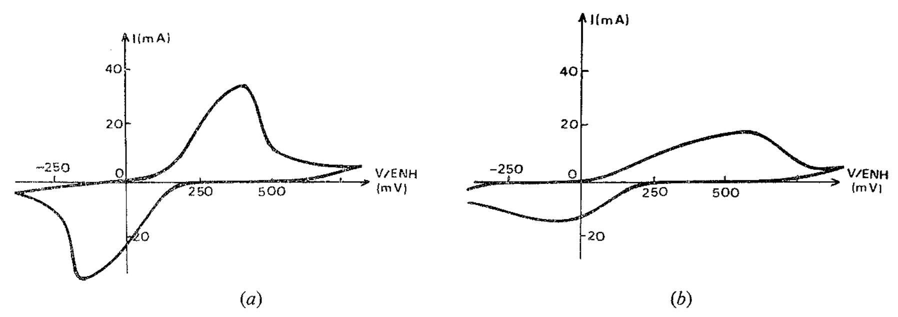


Fig. 3. — Influence de la nature de l'électrode sur l'allure des courbes I-V. Anthraquinone.
(*a*) Électrode de poudre : H_2SO_4 N, v = 0,3 mV/s.
(*b*) Électrode rigide : H_2SO_4 N, v = 0,3 mV/s.

de réduction « E_p^{red} » et d'oxydation « E_p^{ox} ». On a constaté pour chaque composé que, quel que soit le type d'électrode utilisé, les valeurs du rapport $E = 1/2\ (E_p^{red} + E_p^{ox})$ restaient comprises entre 78 et 83 mV/ENH pour l'anthraquinone et entre 637 et 641 mV/ENH pour le chloranile et pouvaient être assimilées aux potentiels « E_0 » caractéristiques de ces composés à l'état solide en présence d'acide sulfurique normal qui sont respectivement égaux à 83 mV/ENH (12) et 638 mV/ENH (11).

Les courbes tracées à même vitesse de balayage dans des milieux de concentrations électrolytiques différentes (*fig.* 2 *a*) présentent un rétrécissement et une augmentation de l'intensité des pics quand l'acidité croît, puis une stabilisation au-delà de 2 N. Ces résultats laissent à penser que la cinétique globale de la transformation varie avec la concentration de l'électrolyte ce qui se manifeste particulièrement aux faibles normalités pour lesquelles l'imprégnation protonique du milieu réactionnel est limitée.

On constate parallèlement (*fig.* 2 *b*) pour des concentrations voisines ou inférieures à 0,1 N, une très nette dissymétrie dans l'allure des courbes. La cinétique de la réaction de réduction, consommatrice de protons apparaît alors particulièrement limitée par rapport à la réaction inverse. En effet dans cette zone de concentration l'imprégnation n'assure plus au voisinage de la matière active la présence d'une quantité de protons suffisante pour permettre la propagation rapide de la réaction.

La comparaison des courbes obtenues sur électrode rigide et sur poudre (*fig.* 3 *a* et *b*) pour un même conditionnement électrolytique, montre que les premières présentent des pics moins accentués et plus étalés que les secondes et une dissymétrie relativement importante même en milieu 1 N. Dans les électrodes rigides le conditionnement protonique apparaît donc limitatif même en milieu de concentration moyenne.

(*) Séance du 20 décembre 1976.

(1) F. A. Schultz et Th. Kuwana, *J. Elect. Chem.*, 10, 1965, p. 95.
(2) W. R. Ruby et C. G. Tremel, *J. Elect. Chem.*, 18, 1968, p. 231.
(3) R. Need, C. Kiehnast et A. Narayanan, *Zur. Anal. Chem.*, 262, 1972, p. 339.
(4) J. M. Lecuire, *Analysis*, 1973, p. 489.
(5) S. Mesarica et E. Dahmen, *Analyt. Chim. Acta*, 64, 1973, p. 431.
(6) G. Matricali, A. Kergreis, B. Auclair et M. Guillou, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 829.
(7) G. Matricali, A. Kergreis, B. Auclair et M. Guillou, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 905.
(8) P. Gaillochet et D. Bauer, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 21.
(9) G. Gaillochet, *Thèse Doc. es-Sc.*, Université Paris VI, 1975.
(10) H. Alt, H. Binder, A. Kohling et G. Sandstede, *Electrochim.* 17, 1972, p. 873.
(11) A. Kergreis, *Thèse Doc. es-Sc.*, Université Paris VI, 1973.
(12) G. Matricali, MM. Dieng, J. F. Dufeu et M. Guillou, *Electrochim. Acta*, 21, 1976, p. 943.

Laboratoire de Thermodynamique
et d'Électrochimie des Matériaux,
Université Paris XII,
avenue du Général-de-Gaulle,
94010 *Créteil.*

THERMOCHIMIE. — *Chaleurs de transition des perchlorates alcalins (potassium, rubidium, césium).* Note (*) de **Josette Gazet**, **Gilbert Lachenal** et **Jean Gauthier**, présentée par M. Georges Champetier.

Des mesures de chaleurs de transition pour les perchlorates de potassium, rubidium, césium (à 299, 272 et 215°C, respectivement) donnent les valeurs suivantes : 3,23, 2,76 et 1,82 kcal/mole, valeurs reproductibles à moins de 1 % près.

Measurements of heat of transition for potassium, rubidium and caesium perchlorates (at 299, 272 *and* 215°C *respectively) gave the following results:* 3.23, 2.76 *and* 1.82 *kcal/mole, which values are reproducible within* 1 %.

En vue de la mesure des chaleurs de changements de phases de divers sels cristallisés (dans l'intervalle 200-300°C), nous avons voulu étalonner un microcalorimètre « Arion, type MCB », avec des corps dont les chaleurs de transition soient connues. Parmi eux, on trouve le nitrate et le perchlorate de potassium à 127,7 et 299,5°C respectivement

TABLEAU I

Températures de transition et de fusion des perchlorates de potassium, rubidium et césium
(vitesse de chauffe : 5°/min)

	(°C) Transition		(°C) Fusion	
	Nos essais	Réf. (4)	Nos essais	Réf. (4)
$KClO_4$	299	303	530	580
$RbClO_4$	272	284	530	597
$CsClO_4$	215	225	525	577

[(1), (2)]. Le nombre des résultats publiés nous a paru réduit, le nitrate de potassium subit plusieurs transformations au refroidissement (3), nous avons constaté des divergences entre nos résultats et ceux de Mackenzie et Ritchie (1). Nous avons donc fait une étude plus complète sur les perchlorates (peu solubles) de potassium, rubidium et césium, déjà examinés par Markowitz et Boryta, qui ont déterminé par analyse thermique différentielle les températures de transition et de fusion des trois sels et *estimé* les quantités de chaleur mises en jeu (4).

Les sels ont été préparés par action d'un léger excès d'acide perchlorique « RP » sur de la potasse caustique pure ou sur les carbonates purs des deux autres métaux. Les sels obtenus par évaporation et essorage sur verre fritté sont lavés avec un peu d'eau glacée. Les eaux de lavage sont ajoutées aux eaux-mères pour une deuxième et une troisième récolte de cristaux.

L'appareil d'analyse thermique différentielle est le microanalyseur « BD[illegible] type M 2 », qui nous a donné les résultats du tableau I, comparés à ceux de la référence (4).

Nos essais portaient sur quelques milligrammes, ceux de Markowitz et Boryta sur 1 g, ce qui explique peut-être les décalages constatés en température. Mais nous avons observé les mêmes températures pour les cristaux des récoltes successives d'un même sel.

L'étendue de la zone de stabilité de la forme haute température des 3 perchlorates permet de faire des mesures correctes et de les répéter en toute sécurité sur un même échantillon. Par contre la décomposition des 3 sels se fait dès la fin de la fusion et nous n'avons pu mesurer les chaleurs de fusion.

Le microcalorimètre « Arion MCB, du type fluxmètre », donne un signal (proportionnel à l'écart de température entre la cellule de travail et la cellule de référence) qui est enregistré sur un potentiomètre « Kipp et Zonen BD 5 » (1 mV pleine échelle). Un couple chromel-alumel relié à un millivoltmètre à affichage numérique donne directement la température en degrés Celsius.

TABLEAU II

Chaleurs de transition des perchlorates de potassium, rubidium et césium, en kilocalories par mole.

	Masse molaire	Nos résultats	Autres résultats
$KClO_4$	138,552 6	3,23	3,29 (2)
$RbClO_4$	184,920 6	2,76	3,0 ± 0,1 (4)
$CsClO_4$	232,355 6	1,82	2,0 ± 0,2 (4)

On a vérifié la linéarité en fonction du temps de la montée de la température pour différentes vitesses de chauffe. Les valeurs indiquées sur l'appareil sont un peu plus fortes que les valeurs réelles, mais cela est sans importance.

On a ensuite décrit sur la même quantité d'un même sel ($KClO_4$) plusieurs cycles thermiques avec des vitesses de chauffe différentes (de 6 à 120°/h). Les « pics » endothermiques inscrits sont d'autant plus aplatis que la température s'élève plus lentement, mais leurs aires sont égales à mieux que 1 % près. Les aires sont déterminées par pesée après découpage. Dans la suite, on a toujours opéré à 1°/mn.

Le microcalorimètre « Arion MCB » est muni d'une résistance dans le fond de chaque cellule. On peut y faire passer un courant stabilisé de 10 mA. Les valeurs des résistances en fonction de la température sont connues. Les quantités de chaleur fournies par effet Joule pendant une durée connue (300 à 600 s), mesurée à 2.10^{-2}s près, sont calculables. On a vérifié que les aires obtenues sont proportionnelles aux quantités de chaleur fournies. Les simulations d'effet thermique sont effectuées de part et d'autre de la transition étudiée. On a également vérifié que l'effet thermique (l'aire sous un pic) est proportionnel à la masse de substance en expérience.

RÉSULTATS. — Les aires (donc les quantités de chaleur) mesurées au refroidissement surpassent légèrement (un peu moins de 1 %) celles obtenues à l'échauffement, et en plus, il y a hystérésis. Nous n'avons donc conservé que les mesures à l'échauffement.

Nous avons opéré sur des quantités de l'ordre de 100 mg pour chaque sel. L'aire correspondant à une calorie est de l'ordre de 50 cm². Les résultats ont été rapportés à la mole. Ils sont contenus dans le tableau II avec ceux des autres auteurs.

Nous estimons que ces valeurs sont acceptables à ± 1 % près. Elles sont reproductibles avec un écart légèrement plus faible.

(*) Séance du 20 décembre 1976.

(1) R. C. MACKENZIE et P. F. S. RITCHIE, *Rev. gén. Therm., Fr.*, n° 159, mars 1975, p. 218.

(2) K. A. HOFMANN et P. H. MARIAN, *Sitzber. preuss. Akad., Physik. Math. Kl.*, 1932, p. 448.

(3) V. V. DESHPANDE, M. D. KARKHANAVALA et U. R. K. RAO, *J. thermal Anal.*, 6, 1974, p. 613; P. D. GARN, B. I. DIAMONDSTONE et O. MENIS, *Ibid.*, 6, 1974, p. 623.

(4) M. M. MARKOWITZ et D. A. BORYTA, *J. phys. Chem.*, 69, 1965, p. 1114.

Laboratoire de Synthèse minérale,
Université Claude-Bernard Lyon I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude à basse température des largeurs et des déplacements des raies rovibrationnelles de la bande fondamentale de* $H^{35}Cl$ *comprimé par* N_2. Note (*) de **Jean-Pierre Houdeau, Maurice Larvor** et **Claude Haeusler**, présentée par M. Alfred Kastler.

Les largeurs et les déplacements des raies (bande $\nu_{0\to 1}$) de $H^{35}Cl$ perturbé par N_2 ont été mesurés à différentes températures (entre 298 et 163 K). La théorie d'Anderson-Tsao-Curnutte nous a permis de calculer les largeurs de raies.

Linewidths and shifts in the fundamental band of $H^{35}Cl$ *broadened by nitrogen* (*up to* 5 bars) *at low temperatures* (*between* 298 *and* 163 K) *are presented. We have applied the Anderson-Tsao-Curnutte theory for the calculation of the linewidths.*

Après l'étude des élargissements et des déplacements des raies de la bande fondamentale de HCl dus aux gaz rares à différentes températures [(1), (2)], nous avons étendu nos mesures aux mélanges gaz chlorhydrique-molécules linéaires. Nous avons commencé par l'étude des largeurs et des déplacements des raies du gaz chlorhydrique comprimé par l'azote et de leurs évolutions lorsque la température diminue.

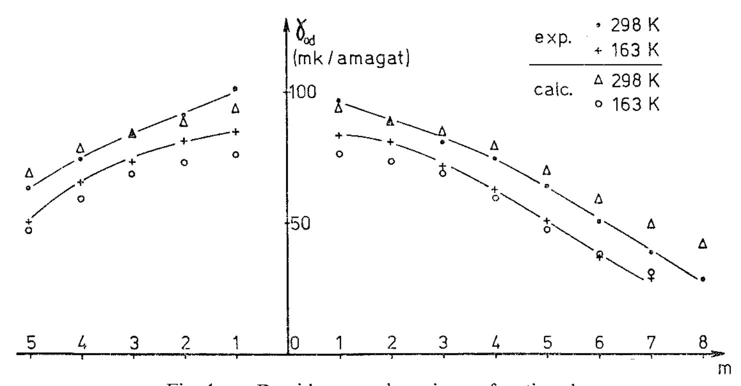


Fig. 1. — Demi-largeurs des raies en fonction de *m*.

L'analyse de la bande, des raies P_6 à R_8, a été effectuée à l'aide d'un spectromètre « Sisam » (3). La largeur de la fonction d'appareil était de $0,024\ cm^{-1}$. Pour effectuer sur les largeurs de raies les corrections de fonction d'appareil, nous avons assimilé celle du « Sisam » à une fonction de Gauss et utilisé les résultats de Deltour (4). Ces corrections, en général inférieures à 1 % atteignent 4 % dans le cas le plus défavorable (pour la raie la moins large R_7).

La cuve d'absorption (5) de longueur 10 cm permet de maintenir constante à 1 K près la température du mélange gazeux pour toute température comprise entre 298 et 163 K. Les pressions partielles de gaz, lors du remplissage à 298 K, étaient de quelques torr de HCl et de 2 à 5 bars d'azote. Au-delà de 5 bars, le recouvrement des raies des 2 variétés isotopiques H^{35} Cl et H^{37} Cl ne permet plus d'effectuer directement des mesures de largeurs suffisamment précises.

Le système de mesures des faibles déplacements de raies que nous avons mis au point (6) utilise un comparateur-commutateur électronique. A la sortie du spectromètre le faisceau lumineux est divisé en deux, une partie traverse la cuve de mesure, l'autre une cuve contenant du HCl pur sous faible pression. Les signaux détectés après chaque cuve sont amplifiés et comparés. L'appareil sélectionne le plus faible des signaux, de telle sorte que le spectre se compose de la raie élargie (sur la plus grande partie de l'enregistrement) et du sommet de la raie de HCl pur (beaucoup plus fine).

LARGEURS DES RAIES. — La largeur des raies de HCl autoperturbé, de l'ordre du mk dans nos conditions expérimentales, ainsi que la largeur Doppler des raies qui diminue lorsque la pression augmente [effet Dicke (7)], sont négligeables devant la largeur mesurée (qui est toujours supérieure à 100 mk). Ainsi, ce que nous mesurons représente la largeur collisionnelle due à N_2.

TABLEAU I

Demi-largeurs de raies (en mk/amagat)

		298 K		163 K	
Raie	m	Valeurs expérimentales	Valeurs calculées	Valeurs expérimentales	Valeurs calculées
P_5	−5	63,2	69,5	50,5	47
P_4	−4	74,3	79	65,8	59
P_3	−3	84	84,5	73,6	68,5
P_2	−2	91,4	88,5	81,7	73
P_1	−2	101,3	94	85	76
R_0	1	96,6	94	83,5	76
R_1	2	88,5	88,5	80,5	73
R_2	3	80,7	84,5	71,2	68,5
R_3	4	74,3	79	62,5	59
R_4	5	63,8	69,5	50,6	47
R_5	6	50,2	59	36,9	37,5
R_6	7	38,5	49,5	28,6	31
R_7	8	28,3	42	—	—

Comme dans le cas des mélanges HCl-gaz rares, nous avons vérifié qu'à chaque température, la largeur de raie était proportionnelle à la pression de remplissage de la cuve (donc au nombre de molécules) dans le domaine de pression exploré. Nous avons ainsi pu rapporter nos résultats de mesures à l'unité de densité l'amagat; ces résultats expérimentaux γ_{od} obtenus à 298 et 163 K sont reportés dans le tableau I. On peut estimer l'incertitude sur ces valeurs inférieure à 5 %.

La figure 1 représente la variation des demi-largeurs de raies γ_{od} avec le nombre quantique rotationnel m, pour les deux températures extrêmes où nous avons opéré (298 et 163 K). On remarque tout d'abord que les largeurs des raies de la branche P ($m < 0$) sont quasiment symétriques de celles de la branche R ($m > 0$). Nous observons que, à la température ambiante pour $m > 0$, les points correspondants aux valeurs de $m > 4$ d'une part et $m < 4$ d'autre part se trouvent respectivement alignés suivant deux droites concourant à $m = 4$; les largeurs de raies mesurées à basse température (163 K) sont sensiblement plus faibles et la courbe passant par cette deuxième série de points présente une allure plus régulière; on note que, en fonction de la température l'évolution des largeurs dépend de la valeur de m.

Déplacements des raies. — Précisons tout d'abord que nous comptons positivement les déplacements, dans le sens des nombres d'onde décroissant, de la raie perturbée par rapport à la raie non perturbée.

Les mesures ont été effectuées pour une pression de perturbateur de 5 bars (à 298 K) de manière à obtenir des déplacements appréciables sans toutefois que les raies de H^{37} Cl voisines de celles de H^{35} Cl ne perturbent ces mesures. Là encore, nous les avons rapportés

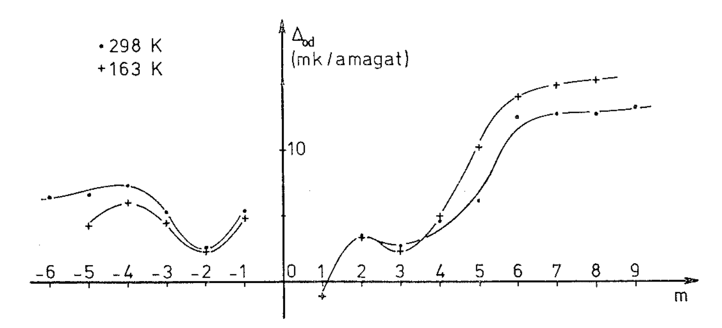


Fig. 2. — Déplacements des raies en fonction de *m*.

à l'unité de densité, l'amagat. Ces résultats, Δ_{od}, obtenus à 298 et 163 K sont reportés dans le tableau II. Les incertitudes sur ces valeurs sont certainement inférieures à 10 %.

La figure 2 représente la variation de ces déplacements Δ_{od} avec le nombre quantique rotationnel *m*; pour les températures de 298 et 163 K. Ici, on note une forte dissymétrie par rapport à l'axe des Δ, par exemple la raie R_0 ayant un faible déplacement vers les nombres d'onde croissant alors que pour P_1 le déplacement est nettement dans l'autre sens. On peut remarquer sur cette figure sans pouvoir en donner une explication immédiate, que pour chaque température, lorsque l'on passe d'une raie à la suivante l'évolution des déplacements se fait en un sens opposé dans la branche P et la branche R. En outre, il est intéressant de noter que dans la branche P les déplacements diminuent avec la température alors que dans l'ensemble dans la branche R, ils augmentent lorsque la température décroît.

Tableau II

Déplacement des raies (en mk/amagat)

Raie	*m*	298 K	163 K	Raie	*m*	298 K	163 K
P_6	−6	6,5		R_2	3	2,7	2,3
P_5	−5	6,7	4,3	R_3	4	4,6	5
P_4	−4	7,4	6	R_4	5	6,1	10,2
P_3	−3	5,4	4,5	R_5	6	12,5	14
P_2	−2	2,6	2,3	R_6	7	12,7	14,9
P_1	−1	5,4	4,9	R_7	8	12,7	15,4
R_0	1	−1,1	−1,1	R_8	9	13,2	—
R_1	2	3,5	3,3				

CALCUL DES LARGEURS DE RAIES. — Nous avons appliqué la théorie d'Anderson-Tsao-Curnutte [([8]), ([9])] au calcul des largeurs de raies.

Aux contributions électrostatiques (dipole-quadrupole, quadrupole-quadrupole, octupole-quadrupole relatives au couple HCl-N_2) qui sont prépondérantes, nous avons ajouté uniquement des termes de dispersion et d'induction en R^{-6} ([10]).

Sur la figure 1 nous constatons que, à température ambiante (298 K) l'accord est satisfaisant pour les faibles valeurs de *m*. L'écart entre les valeurs expérimentales et les résultats du calcul s'accentue pour les plus grandes valeurs de *m*.

A basse température l'accord semble meilleur mais nous retrouvons, comme dans le cas du calcul HCl-gaz rare ([2]) que dans l'ensemble la variation avec la température des largeurs calculées est plus accentuée que celle des largeurs mesurées.

(*) Séance du 20 décembre 1976.

([1]) J.-P. HOUDEAU, M. LARVOR et C. HAEUSLER, *Comptes rendus*, 280, série B, 1975, p. 175.
([2]) J.-P. HOUDEAU, M. LARVOR et C. HAEUSLER, *J.Q.S.R.T.*, 16, 1976, p. 457.
([3]) M. LARVOR, J.-P. HOUDEAU et C. HAEUSLER, *Spectrochim. Acta*, 29 A, 1973, p. 971.
([4]) J. DELTOUR, *Infrared Phys.*, 9, 1969, p. 125 et 10, 1970, p. 207.
([5]) M. LARVOR et J.-P. HOUDEAU, *J. Phys. E. Sc. Instr.*, 6, 1973, p. 132.
([6]) J.-P. HOUDEAU et M. LARVOR, *J. Phys. E. Sc. Instr.*, 9, 1976, p. 624.
([7]) R. H. DICKE, *Phys. Rev.*, 89, n° 2, 1953, p. 472.
([8]) P. W. ANDERSON, *Ph. D. Dissertation Harward*, 1949; *Phys. Rev*, 76, 1949, p. 647.
([9]) C. J. TSAO et B. CURNUTTE, *J.Q.S.R.T.*, 2, 1962, p. 41.
([10]) D. ROBERT, M. GIRAUD et L. GALATRY, *J. Chem. Phys.*, 51, n° 5, 1969, p. 2192.

Laboratoire de Chimie-Physique moléculaire,
Université de Rennes,
B.P. n° 25A,
35031 *Rennes Cedex.*

CHIMIE DES SOLIDES. — *Un nouveau type de non-stoechiométrie : ordonnancement des défauts d'oxygène au sein de perovskites lacunaires* AMO_{3-y}. Note (*) de **Michel Pouchard** et **Jean-Claude Grenier**, présentée par M. Henri Moureu.

Un modèle d'ordonnancement des défauts d'oxygène est proposé pour les perovskites lacunaires AMO_{3-y} formulées $A_nM_nO_{3n-1}$ ($n \geqq 2$). Il repose sur une alternance de plans contenant des octaèdres ou des files de tétraèdres oxygénés à sommets communs. Il a été vérifié par l'apparition de nouvelles phases $(Ca_2A)(Fe_2M)O_8$ (A = Ca, Sr, Ba, Y, La, Gd; M = Ti, Fe, Ga) correspondant au terme $n = 3$. L'étude particulière du système $Ca_2Fe_2O_5$-$CaTiO_3$ à l'aide de techniques physiques différentes a permis de mettre en évidence un ordre à grande distance pour les termes $2 \leqq n \leqq 4$.

A model is proposed for the ordering of oxygen vacancies in non-stoichiometric perovskites AMO_{3-y} *formulated* $A_nM_nO_{3n-1}$ ($n \geqq 2$) *with alternating planes containing corner sharing octahedra or files of tetrahedra. This model has been checked by the characterization of new phases* $(Ca_2A)(Fe_2M)O_8$ (A = Ca, Sr, Ba, Y, La, Gd; M = Fe, Ti, Ga) *corresponding to the term* $n = 3$. *The particular study of the* $Ca_2Fe_2O_5$ — $CaTiO_3$ *system by various physical techniques illustrates the appearance of a long range order for the terms* $2 \leqq n \leqq 4$.

Au cours des dernières années de nombreux travaux, notamment par microscopie électronique, ont décrit l'ordre des lacunes anioniques au sein d'oxydes binaires tels que TiO_{2-x}, WO_{3-x}, MoO_{3-x} ou encore d'oxydes de compositions types comprises entre Pr_2O_3 et PrO_2 [(1), (2)]. Aucune recherche n'a porté sur les oxydes ternaires AMO_{3-y} dérivés de la perovskite, si ce n'est une étude récente de $SrFeO_{2,75}$ de B. C. Tofield et coll. [(3), (4)]. Ceci nous a incité à préciser l'arrangement des lacunes au sein de ces phases.

Pour les séries homologues W_nO_{3n-1} et W_nO_{3n-2} dérivées de la structure voisine ReO_3 la non-stoechiométrie est assurée par la formation de plans de cisaillement (5). Pour les phases AMO_{3-y} une telle formation était exclue du fait même que le rapport A/M reste égal à 1, quel que soit le taux en lacunes anioniques y ($0 \leqq y \leqq 0,5$). Nous avons donc été amenés à proposer un nouveau type d'ordonnancement, puis à le vérifier.

LA NON-STOECHIOMÉTRIE DES OXYDES $A_n M_n O_{3n-1}$: HYPOTHÈSE STRUCTURALE. — La description de la structure du ferrite bicalcique $Ca_2Fe_2O_5$ qu'on peut formuler $AMO_{2,50}$ ($y = 0,50$) a permis d'envisager un modèle structural original qui suppose que les lacunes anioniques s'ordonnent selon des rangées [101] de la maille cubique de la perovskite en constituant des files de tétraèdres oxygénés à sommets communs. Ceux-ci s'ordonnent à leur tour dans des plans ($0\,k\,0$) (*fig.* 1).

Dans le réseau de $Ca_2Fe_2O_5$ on observe perpendiculairement à l'axe Oy une alternance de feuillets d'octaèdres et des plans formés de files de tétraèdres. On pouvait donc penser que l'apparition périodique dans la structure perovskite de plans de tétraèdres perpendiculaires à l'axe Oy conduirait à la formation de nouvelles phases intermédiaires entre les structures $Ca_2Fe_2O_5$ et perovskite qui se formuleraient $A_nM_nO_{3n-1}$ ($n > 2$).

De telles phases comporteraient $n-1$ feuillets successifs d'octaèdres liés entre eux par un feuillet de tétraèdres avec un indice de formulation $y = 1/n$.

Nous avons représenté à la figure 1 l'ordonnancement idéalisé des plans d'octaèdres et de tétraèdres oxygénés au sein de quelques phases $A_nM_nO_{3n-1}$. Les valeurs approximatives des paramètres cristallins, en supposant une symétrie orthorhombique, se déduisent du paramètre a_c de la maille cubique perovskite ($n = \infty$) :

$$a_n \simeq \sqrt{2}\, a_c, \qquad b_n \simeq n a_c \qquad \text{et} \qquad c_n \simeq \sqrt{2}\, a_c.$$

Afin de vérifier notre modèle nous avons entrepris l'étude de quelques systèmes $Ca_2Fe_2O_5$-AMO_3 par diffraction X, diffraction et microscopie électroniques, spectroscopie Mössbauer et par mesures magnétiques.

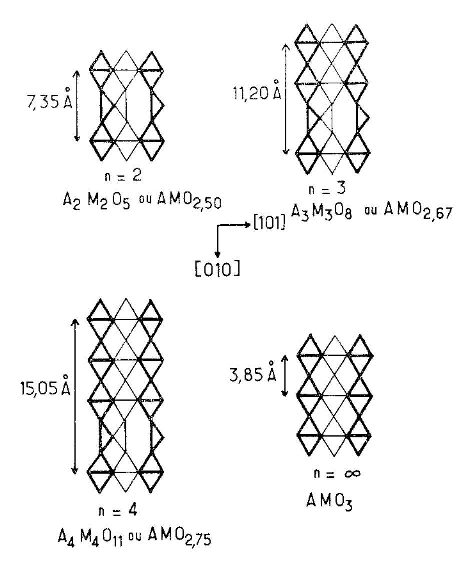


Fig. 1. — Ordonnancement idéalisé des plans d'octaèdres et de tétraèdres oxygénés au sein des phases $A_nM_nO_{3n-1}$.

Nous résumons ici les résultats obtenus et nos premières conclusions.

Résultats expérimentaux. — L'étude de quelques systèmes $Ca_2Fe_2O_5$-AMO_3 (A = Ca, Sr, Ba, Y, La, Gd; M = Ti, Fe, Ga) a permis d'obtenir de nouvelles phases de formule $(Ca_2A)(Fe_2M)O_8$ correspondant au terme $n = 3$ de la série ([6]).

Les valeurs des paramètres cristallins de ces phases sont voisines des valeurs théoriques prévues; $b \simeq 11{,}20$ Å caractérise en particulier la hauteur du motif formé par l'association de deux octaèdres et d'un tétraèdre (*fig.* 1). Le spectre de résonance Mössbauer de $(Ca_2La)Fe_3O_8$ a montré que le fer trivalent occupait effectivement dans le réseau deux sites octaédriques et un site tétraédrique ([7]). Le remplacement du fer par un ion diamagnétique dans les sites octaédriques (scandium ou titane) ou tétraédriques (gallium) entraîne pour $Ca_2Fe_2O_5$ et $(Ca_2La)Fe_3O_8$ une évolution concordante des températures de Néel.

Par ailleurs une étude récente par diffraction X de la solution solide $Ca_2Ti_{2-2x}Fe_{2x}O_{6-x}$ ($0 \leqq x \leqq 1$) a permis de déterminer l'ordonnancement des défauts d'oxygène. Pour un taux faible en lacunes ($x < 0,40$), leur répartition au sein du réseau anionique semble statistique; la symétrie pseudo-cubique de $CaTiO_3$ est conservée. Lorsque la concentration en lacunes augmente encore, un ordre à grande distance intervient. L'apparition de plans de tétraèdres donne naissance à une série de phases ordonnées de symétrie orthorhombique correspondant aux termes $2 \leqq n \leqq 4$ de notre modèle, soit à $0,5 \leqq x \leqq 1$.

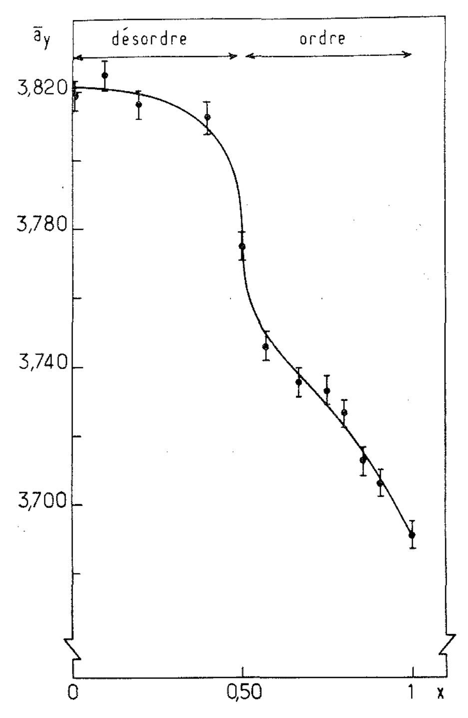


Fig. 2. — Évolution avec x du paramètre $\bar{}_y$ pour les phases $Ca_2Ti_{-2x}Fe_{2x}O_{6-x}$ ($0 \leqq x \leqq 1$).

Aucun domaine biphasé n'apparaît, mais le passage à l'état désordonné s'effectue brutalement : nous avons représenté à la figure 2 l'évolution avec x de $\bar{a}_y$ défini pour les phases de symétrie pseudo-cubique comme une moyenne arithmétique des paramètres et pour les phases de symétrie orthorhombique par le paramètre réduit b_n/n ([8]).

Une étude par microscopie électronique effectuée en collaboration avec G. Schiffmacher et P. Caro ([9]) a permis de caractériser un ordre à grande distance entre les plans d'octaèdres et de tétraèdres pour les termes $n = 2$; $5/2$; 3 et 4 soit pour $x = 1$; 0,8; 0,67 et 0,50. Pour les valeurs intermédiaires de n un véritable phénomène de syntaxie a été mis en évidence pour les plans ordonnés ([8]).

Une évolution continue des propriétés magnétiques est d'ailleurs observée pour $0,50 \leqq x \leqq 1$: la température d'ordre T_N décroît de manière monotone lorsque x diminue.

Une étude par spectroscopie Mössbauer pour $0 \lesssim x \leqq 0,50$ révèle la présence de fer trivalent au sein de tétraèdres même pour de faibles taux en lacunes. Leur nombre augmente avec x.

CONCLUSIONS. — L'étude d'une série de perovskites lacunaires de formule AMO_{3-y}, en particulier des phases $Ca_2Ti_{2-2x}Fe_{2x}O_{6-x}$ ($0 \leqq x \leqq 1$), laisse apparaître une tendance des défauts de réseaux à constituer autour de certains éléments M, le fer en particulier, des tétraèdres oxygénés. Ces tétraèdres s'ordonnent en files, puis en plans parallèles. Ce modèle que nous avons proposé ne saurait cependant être généralisé à toutes les perovskites AMO_{3-y}, dans la mesure où l'élément M n'a pas nécessairement tendance à prendre un environnement tétraédrique.

Avec la participation aux fructueuses discutions de MM. P. Hagenmuller et J. Darriet.

(*) Séance du 8 décembre 1976.

(1) A. D. WADSLEY, *Non-stoichiometric Compounds*, Mandelcorn, ed., Academic Press, 1964.
(2) R. COLLONGUES, *La non-stoechiométrie*, Masson, Paris, 1971.
(3) B. C. TOFIELD, C. GREAVES et B. E. F. FENDER, *Mat. Res. Bull.*, 10, 1975, p. 737.
(4) B. C. TOFIELD, 8th *International Symposium on the Reactivity of Solids*, 1976, Göteborg.
(5) LE ROY-EYRING et M. O'KEEFFE, *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids*, 1970. North Holland, Amsterdam.
(6) J. C. GRENIER, J. DARRIET, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, 11, 1976, p. 1219.
(7) J. C. GRENIER, F. MENIL, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.* (en cours de parution).
(8) J. C. GRENIER, G. SCHIFFMACHER, P. CARO, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, *J. Sol. State Chem*, (en cours de parution).
(9) Laboratoire des Terres Rares, C.N.R.S., 1, place Aristide-Briand, 92190, Meudon-Bellevue.

Laboratoire
de Chimie du Solide du C.N.R.S.
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude du diagramme d'équilibre des phases du système germanium-tellure autour de* $GeTe_{1\pm x}$. Note (*) de **Bernard Legendre** et **Charles Souleau**, présentée par M. Georges Champetier.

Pour résoudre le diagramme d'équilibre des phases du système ternaire Au-Ge-Te (7) nous avons réétudié le diagramme du binaire Ge-Te au voisinage du composé non stœchiométrique $GeTe_{1\pm x}$. Nous présentons dans cette Note des résultats métallographiques, d'analyse thermique et de mesure de microdureté qui permettent de préciser les relations des formes β (c. f. c.), α (rhomboédrique) et γ (orthorhombique) connues pour $GeTe_{1\pm x}$.

Phase equilibrium diagram of GeTe *binary system has been plotted again before work on* Au-Ge-Te *ternary system. Metallographic analysis microhardness and D T A measurements give accurate, new information on phase relationship beetween* α *(rhomboedral)* γ *(orthorhombic* GeS *type) and* β *(c. f. c.) forms of* $GeTe_{1\pm x}$.

Il existe autour de la composition GeTe une solution solide présentant une forme de haute température β, de maille cubique à faces centrées et une forme de basse température α.

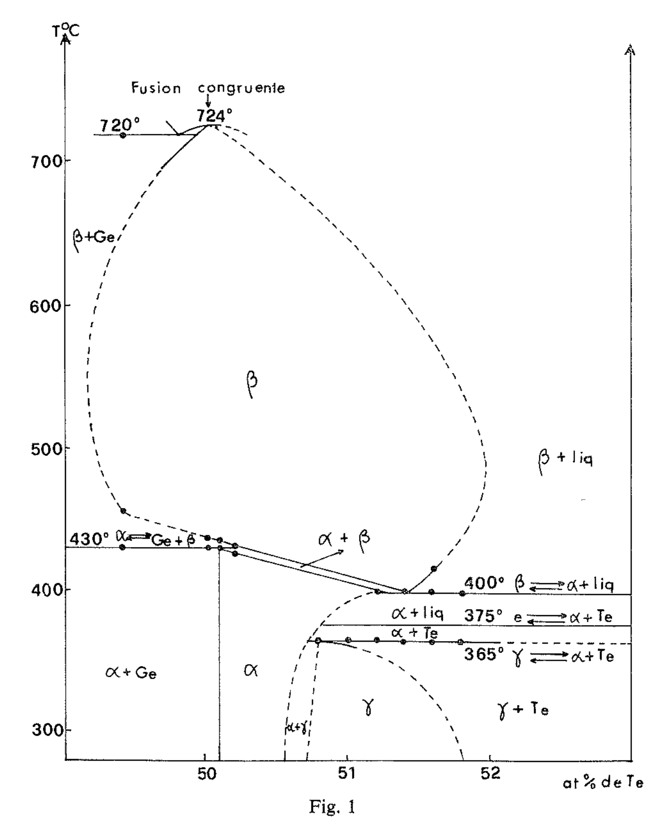


Fig. 1

de maille rhomboédrique résultant de la déformation du cube dans la direction de son axe ternaire. Les limites des solutions solides de haute et basse température ont été étudiées par de nombreux auteurs [(1) à (6)], dont certains [(5), (6)] ont montré l'évolution de

la forme α de basse température en une forme γ orthorhombique de type cristallographique GeS dans la région riche en tellure de la solution solide.

Nous avons préparé seize alliages germanium-tellure dans l'intervalle de composition 49-52 % d'atomes de tellure à partir des éléments de degré de pureté 5 N en ampoules de silice scellées sous vide contrôlé supérieur à 10^{-3} Torr. Le programme de chauffage,

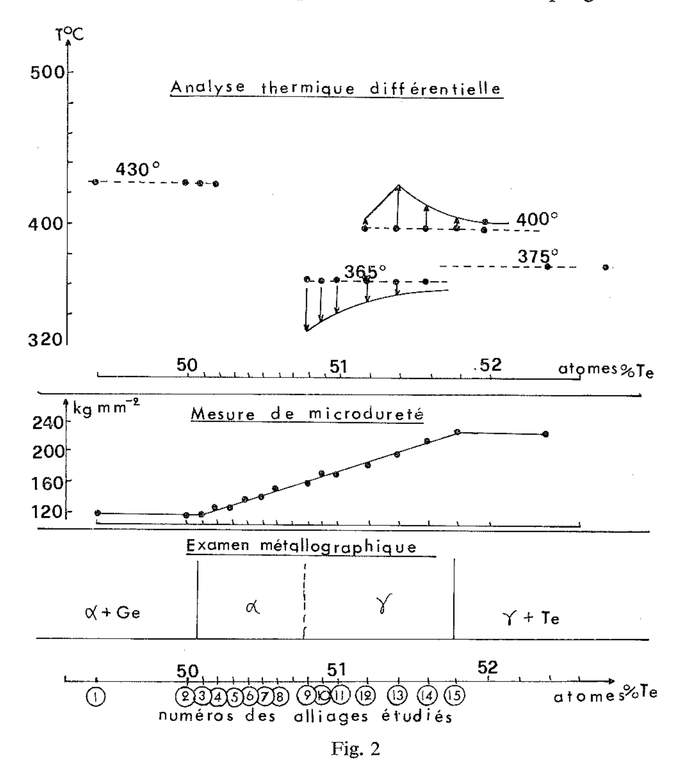


Fig. 2

identique pour tous les alliages traités simultanément comprend des paliers successifs de 50°C par 24 h jusqu'à la température de 1 000°C, puis une descente lente jusqu'à la température de 300°C à laquelle les alliages subissent un recuit prolongé de 6 000 h. Ces alliages sont alors systématiquement étudiés par analyse radiocristallographique sur poudres, analyse métallographique, mesure de la microdureté, analyse enthalpique différentielle et dilatométrie. Il est à noter que les travaux antérieurs sur ce sujet ne mettaient pas en œuvre une gamme aussi large de moyens d'étude, mais au plus trois d'entre eux. La figure 1 rassemble l'essentiel des résultats qui nous permettent de tracer le diagramme d'équilibre des phases de la figure 2. Ce diagramme complète les données acquises et confirme l'existence de la forme orthorhombique. Nous avons en effet observé qu'à partir de la composition 50,8 % d'atomes de tellure, les réflexions intenses de la forme rhomboédrique (200, 220, 222, 400), se déplacent et se dédoublent en réflexions que l'on peut indexer à l'aide de la maille orthorhombique γ de type GeS et de sa surstructure décrite par Novoselova et coll. [(5), (6)]. L'examen métallographique des alliages et la mesure de leur microdureté nous permettent de limiter l'étendue de la solution solide à l'intervalle de composition 50,1-51,8 % d'atomes de tellure et de confirmer la trans-

formation de la forme α caractérisée par des lignes de force très visibles sur la figure 3 *a* en forme γ dépourvue de ces lignes comme le montre le cliché métallographique de la figure 3 *b*. Il est interessant de noter que la microdureté évolue de façon régulière dans toute la solution solide, sans que sa variation en fonction de la composition soit affectée

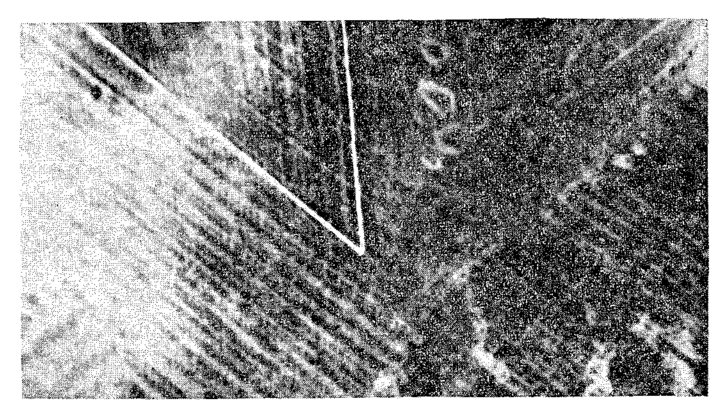


Fig. 3 *a*

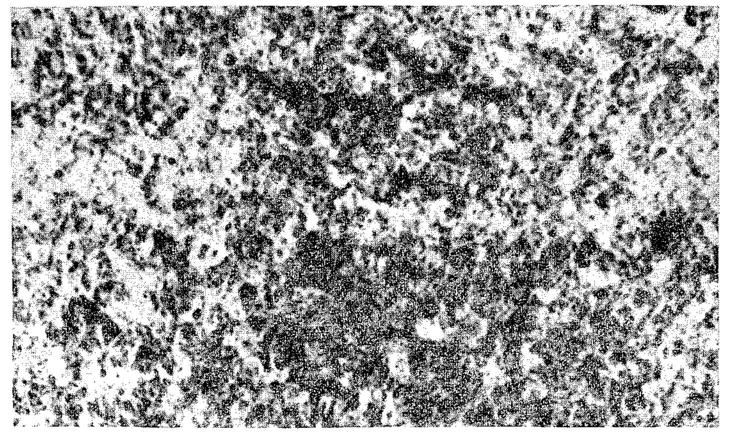


Fig. 3 *b*

par l'apparition de la forme γ. Enfin l'analyse enthalpique différentielle et l'étude dilatométrique des alliages permettent d'identifier les invariants suivants :

à 365°C : réaction péritectoïde, maximale pour 50,8 % d'atomes de tellure

$$\gamma \rightleftarrows \alpha + \mathrm{Te};$$

à 375°C : réaction eutectique, maximale pour 85 % d'atomes de tellure, donc peu visible dans cette partie du diagramme,

$$\mathrm{L}_e \leftrightarrows \alpha + \mathrm{Te};$$

à 400°C : réaction métatectique, maximale pour 50,4 % d'atomes de tellure

$$\beta \leftrightarrows \alpha + \mathrm{liq}.$$

En conclusion, cette étude qui concerne un nombre important d'alliages de composition voisine de GeTe, nous a permis de préciser l'existence de la forme orthorhombique et le diagramme d'équilibre dans un domaine de composition où il est assez complexe. Dans une prochaine publication nous décrirons la solution solide ternaire d'or dans $GeTe_{1\pm x}$ que nous avons mise en évidence sans le ternaire or-germanium-tellure.

(*) Séance du 20 décembre 1976.

(1) L. E. Shelimova, N. Kh. Abrikosov et V. V. Zhdanova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 10, 1965, p. 650.
(2) R. F. Brebrick, *J. Chem. Phys. Sol.*, 27, n° 9, 1956, p. 1495.
(3) J. P. McHugh et W. Tiller, *Trans.* A.I.M.E., 218, 1960, p. 187-88.
(4) K. Shubert et M. Frike, *Z. Metallkd.*, 44, 1953, p. 457-461.
(5) S. G. Karbanov, V. P. Zlomanov et A. V. Novoselova, *Isv. Akad. S.S.S.R. Neorg. Mater.*, 5, 1969, p. 117.
(6) S. G. Karbanov, V. P. Zlomanov et A. V. Novoselova, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 18, 1968, p. 432.
(7) B. Legendre et C. Souleau (à paraître).

Laboratoire de Chimie minérale
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques et biologiques,
Université Paris-Sud,
rue J.-B. Clément,
92290 *Châtenay-Malabry*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude RMN* ^{1}H *du diméthylamino-2 tétrahydropyranne en milieu acétique : équivalence méthylénique sans inversion de cycle.* Note (*) de **Guy Ricart**, **Charles Glacet** et **Daniel Couturier**, présentée par M. Henri Normant.

A 35°, les protons d'un méthylène de l'hétérocycle donnent lieu à un signal unique; par contre, au-dessous de 10° environ deux massifs apparaissent qui correspondent aux protons axial et équatorial. Ce phénomène de coalescence résulterait de l'interconversion oxonium cyclique ⇌ immonium linéaire, rapide à l'échelle des fréquences de la RMN : il est particulièrement observable pour les protons géminés du carbone 6.

For the 2-dimethylaminotetrahydropyrane in acetic acid, the protons of an heterocyclic methylene give a single signal at 35°C; when the NMR spectra is studied at low temperature, we observe two distinct massives for the axial and equatorial protons. The existence of a rapid interconversion oxonium ⇌ immonium explains this coalescence phenomenon; it is particularly visible for the C – 6 *protons.*

Nous avons montré que les α-aminotétrahydropyrannes existent surtout dans la conformation où le proton anomère est axial ([1]); le doublet libre de l'azote est antiparallèle à la liaison $C_{(2)}-O$ ([2]). La stabilité suffisante du produit **1** en milieu acétique, permet une analyse par RMN.

oxonium (A)

1

$HO(CH_2)_4CH=\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2$ $AcO^{\ominus}$

immonium (B)

I

II

Schéma 1

Étude RMN à température variable du diméthylamino-2 tétrahydropyranne **1** en solution dans l'acide acétique : à 35°, les protons portés par le carbone 6 de l'hétérocycle oxygéné, ne donnent naissance qu'à un seul déplacement chimique. Par abaissement de la température, nous observons une séparation en deux massifs attribués aux protons axial H_{6a} et équatorial H_{6e}; par contre le signal qui correspond à H_2 n'est pas dédoublé et conserve sensiblement la même largeur à mi-hauteur (*fig.* 1). Il ne s'agit donc pas d'un ralentis-

sement de l'inversion de cycle, se faisant d'ailleurs à plus basse température ([3]); il faut envisager un autre processus n'entraînant pas une pondération des glissements chimiques sur deux espèces inégalement peuplées. Le passage réversible de la forme I à la forme II (schéma 1) à travers un état intermédiaire dont la nature ne peut être précisée par la RMN seule permet d'expliquer le phénomène observé : à température ambiante, l'intercon-

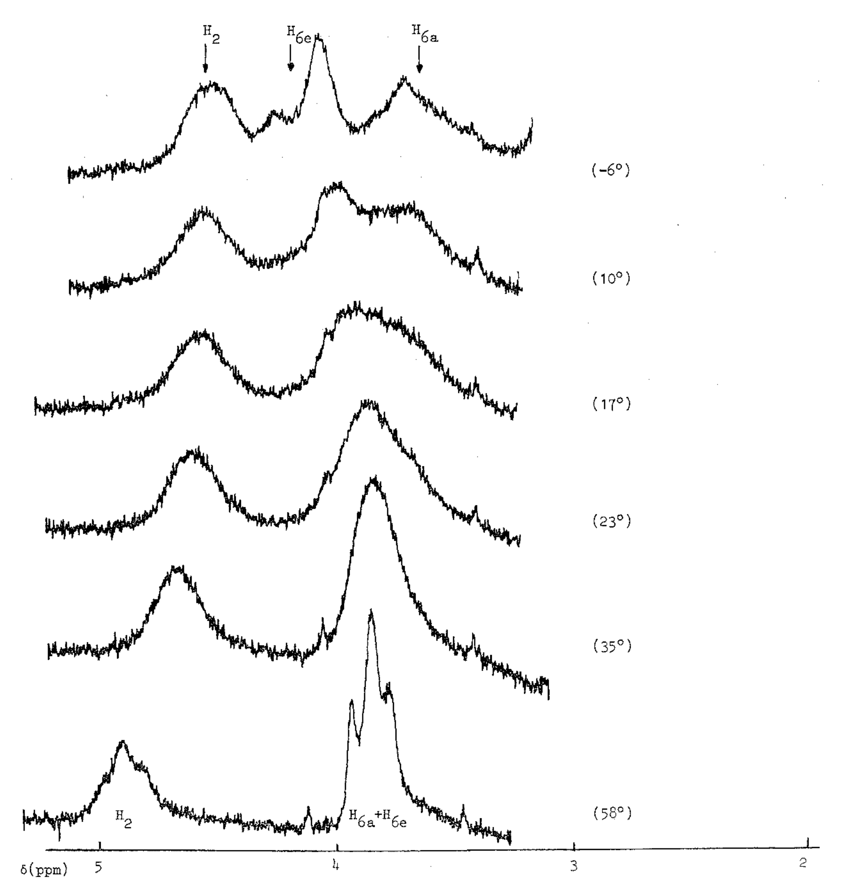


Fig. 1. — Parties $-CH_2O$ et $-CH-O$ du diméthylamino-2 tétrahydropyranne **1** en milieu acétique (rapport molaire AcOH/**1** ~ 6) à différentes températures.

version rapide entraîne l'équivalence méthylénique; par refroidissement la cinétique est ralentie, les deux espèces I et II de la molécule protonée, qui donnent évidemment des spectres identiques, deviennent « figées » vis-à-vis de la RMN et les protons cycliques H_{6a}, H_{6e} sont individualisés.

Remarque. — Le spectre RMN de l'iodure de triméthyl (tétrahydropyrannyl-2) ammonium (tableau) ne présente pas la particularité signalée précédemment : dans ce cas, seule est effective la quaternarisation de l'azote.

Pour les diméthylamino-2 tétrahydropyrannes monosubstitués sur le cycle, les espèces I et II deviennent des diastéréoisomères et il y a possibilité d'échange entre les deux isomères géométriques (épimérisation); cependant les données RMN des molécules méthylées en position 3 ou 4, montrent que les groupements méthyle et amino sont équatoriaux (une seule géométrie pour chacun des isomères de position). Le spectre du proton 2 du méthyl-4 diméthylamino-2 tétrahydropyranne *cis* constitue la partie X d'un système ABX; la distance entre les composantes extrêmes fournit $J_{AX}+J_{BX}$ # 12 Hz. Cette valeur, comparée à celle obtenue pour le composé **1** (# 11 Hz) permet de conclure pour ce dernier à une disposition essentiellement axiale du proton anomère.

Hypothèse sur la nature de l'intermédiaire. — Les deux hétéroatomes du composé **1** sont *n*-donneurs et peuvent réagir avec les électrophiles du milieu. Lorsque l'azote est quaternarisé [cas de l'iodure de triméthyl (tétrahydropyrannyl-2) ammonium] le composé ne présente pas de phénomène de coalescence. Par contre si l'on envisage la formation d'un ion oxonium cyclique (A) en équilibre avec l'immonium linéaire (B), nous pouvons expliquer le passage réversible de I à II au cours duquel l'azote change de face sur le cycle, mais garde son caractère équatorial (schéma 1). Certains critères chimique et stérique justifient cette interprétation :

(*a*) Argument chimique : A température ambiante, le diméthylamino-2 tétrahydropyranne **1** évolue lentement en milieu acétique pour donner les diméthylamino-2 (tétrahydropyrannyl-2)-3 tétrahydropyrannes **2**. Des études ont montré que le mécanisme faisant intervenir l'ion tétrahydropyrannyle est à exclure; nous avons expliqué ([2]) cette transformation par la protonation de l'oxygène du cycle, suivie de l'ouverture de l'oxonium formé (A) en un acétate de N-(ω-hydroxypentylidène) diméthylammonium (B). Le cation (B) évolue par addition du groupement hydroxylé sur la fonction immonium soit en rendant (A), soit entre deux molécules de (B) pour fournir le produit **2** avec départ de diméthylamine.

Dans l'acide formique, réducteur des immoniums en amines [([4]), ([5])] le composé **1** est transformé quantitativement en diméthylamino-5 pentanol-1 : l'intermédiaire (B) est piégé à l'état d'aminoalcool.

(*b*) Argument stérique : L'influence des substituants de l'hétérocycle oxygéné semble jouer un rôle particulièrement important sur les transformations de l'oxonium en immonium. Nous avons montré que le méthyl-4 diméthylamino-2 tétrahydropyranne est stable à 20° dans l'acide acétique en excès, contrairement au composé **1**; ce n'est que vers 60° qu'il se transforme pour donner avec un rendement de l'ordre de 33 % les acétoxy-2 tétrahydropyrannes diastéréoisomères. L'alkylation du cycle permet d'obtenir les produits résultant de la coupure $C_\alpha-N$: les facteurs d'origine stérique, invoqués par [([6]), ([7])], peuvent expliquer le passage difficile de l'oxonium cyclique C-alkylé (A) vers sa forme ouverte immonium.

L'étude RMN du diméthylamino-2 tétrahydropyranne en milieu acétique, nous a permis de préciser un phénomène de coalescence pour les signaux des protons H_{6a}, H_{6e} et une orientation essentiellement axiale pour la liaison $C_{(2)}-H$: l'ouverture du cycle en sel d'immonium suffit à expliquer l'équivalence des déplacements chimiques des protons du méthylène-6 de l'hétérocycle oxygéné et laisse inchangé l'arrangement au carbone-2.

Partie expérimentale. — Les composés étudiés ont été synthétisés au laboratoire. Les spectres de RMN ont été effectués sur un appareil « Varian A-60 » équipé d'une sonde à température variable. Les températures ont été mesurées en utilisant un échantillon

TABLEAU

Composés	Solvant	Rapport molaire AcOH/composé	H_2	H_{6e}	H_{6a}	$N-CH_3$	CH_3
Diméthylamino-2 tétrahydropyranne **1**.	CCl_4	–	3,77 (*)	3,97	3,33 (m)	2,30 (s)	–
Iodure de triméthyl (tétrahydropy-rannyl-2) ammonium........	D_2O	–	4,57 $W_{1/2}$ # 13	4,25	3,73 (m)	3,10 (s)	–
Méthyl-4 diméthyl-amino-2 tétrahydro-pyranne *cis*........	CCl_4	–	3,78 (q, $J_{2,3a}+J_{2,3e}$ # 12)	3,95 (**)	3,32 (***)	2,31 (s)	0,95 (d, J # 6)
	AcOH	3	4,45 (q, $J_{2,3a}+J_{2,3e}$ # 12)	4,18 (**)	3,67 (***)	2,77 (s)	1,03 (d, J # 6)
Méthyl-3 diméthyl amino-2 tétrahydro-pyranne *trans*......	CCl_4	–	3,38 (d, $J_{2,3a}$ # 8,5)	3,97	3,28 (m)	2,30 (s)	0,82 (d, J # 6)
	AcOH	8,5	4,47 (d, $J_{2,3a}$ # 8,5)	4,14	3,63	2,87	0,98 (d, J # 6)

(*) La deutériation du carbone 3 permet de préciser la position de ce signal qui s'affine.

(**) J_{gem} # | 11 |.

(***) $J_{6a,5a}$ # 11; $J_{6a,5e}$ # 2,5.

de méthanol et des corrélations entre la distance des signaux et la température. Les déplacements chimiques vers les champs faibles sont donnés en parties par million à partir du TMS en référence interne (ou à partir du sel de sodium de l'acide (triméthylsilyl)-3 propane sulfonique si nous utilisons l'eau lourde comme solvant). Les constantes de couplages sont données en Hertz (Hz); les abréviations suivantes sont utilisées : s = singulet; d = doublet; q = quadruplet; m = multiplet.

Le tableau rapporte la description des déplacements chimiques à la température de 37°.

(*) Séance du 8 décembre 1976.

([1]) J. TESSE, C. GLACET et D. COUTURIER, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1525.

([2]) G. RICART, C. GLACET et D. COUTURIER (à paraître).

([3]) M. L. MARTIN et G. J. MARTIN, *Manuel de résonance magnétique nucléaire*, Azoulay éd., Paris, 1971, p. 184.

([4]) N. J. LÉONARD et R. R. SAUERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 6210.

([5]) R. LUKÈS et O. ČERVINKA, *Chem. Listy*, 51, 1957, p. 2142.

([6]) E. L. ELIEL, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, International Student Édition, p. 197.

([7]) R. ESCALE et J. VERDUCCI, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1974, p. 1203.

Laboratoire de Chimie organique I,
59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Métallocènes portant un reste insaturé sur le coordinat π.* Note (*) de **Stanislas Couturier**, **Bernard Gautheron**, **Patrice Renaut** et **Gérard Tainturier**, présentée par M. Henri Normant.

Le phényllithium réagit sur le fulvène résultant de l'action de C_5H_6 sur $C_6H_5COCH_3$ en formant un anion (I) qui, opposé à divers halogénures métalliques conduit aux complexes $[\eta^5\text{-}C_5H_4(C_6H_5)C{=}CH_2]_2MCl_2$ (M=Ti, Zr, Hf). (I) réagit aussi sur $C_5H_5MCl_3$ (M=Ti, Zr, Hf) et donne les métallocènes $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)\eta^5\text{-}C_5H_4(C_6H_5)C{=}CH_2]MCl_2$. Les principales caractéristiques physicochimiques des divers complexes sont données.

C_6H_5Li *reacts with the fulvene resulting from action of* C_5H_6 *on* $C_6H_5COCH_3$ *to give an anion* (I). *The complexes* $[\eta^5\text{-}C_5H_4(C_6H_5)C{=}CH_2]_2MCl_2$ (M = Ti, Zr, Hf) *are obtained by treatment of* (I) *with the corresponding metallic halides.* (I) *also reacts with* $C_5H_5MCl_3$ (M_2= Ti, Zr, Hf) *to give* $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)\eta^5\text{-}C_5H_4(C_6H_5)C{=}CH_2]MCl_2$. *The NMR and mass data are given.*

Quand on cherche à substituer l'un des atomes de chlore des complexes du zirconium portant deux coordinats π liés du type $(\eta^5\text{-}C_5H_4R)_2ZrCl_2$ (R = CH_3, *i*-Pr, $H_5C_6{-}C(CH_3)_2$, $H_5C_6{-}CH_2$, $(H_3C)_3\text{-}C$ (1)), on obtient un milieu réactionnel difficile à purifier duquel on extrait très habituellement des huiles instables. Ayant constaté que la nature du substituant R influait sur la réactivité et la stabilité des complexes correspondants, nous avons cherché à préparer le complexe $[\eta^5\text{-}C_5H_4(C_6H_5)_2CCH_3]_2ZrCl_2 = Cp'_2ZrCl_2$ (II).

Si l'on fait réagir, dans l'éther anhydre ou le THF, une solution éthérée de phényllithium sur le fulvène obtenu par action du cyclopentadiène sur l'acétophénone, il se forme un anion, qui condensé sur $ZrCl_4$ ne conduit pas au complexe attendu (II), mais au dérivé $[\eta^5\text{-}C_5H_4(C_6H_5)C{=}CH_2]_2ZrCl_2$ (III) avec un rendement qui atteint 70 % par rapport au fulvène utilisé. Cette réaction d'élimination sous l'influence d'un organolithien ne semble pas avoir été signalée dans la littérature et seul un article de G. R. Knox et P. L. Pauson (2) signale une réaction de ce type en présence d'amidure de sodium.

La formation de l'anion A′ résultant d'une élimination, plutôt que de l'anion A, qui résulte d'une addition de l'organolithien, peut s'expliquer par l'accroissement de stabilité obtenu par la formation d'un système conjugué plus étendu.

A

A′

Le composé III possède une structure intéressante car, excepté le complexe Ind_2ZrCl_2 (3), il constitue le premier exemple de complexe du zirconium portant une insaturation libre, prélude à la fonctionnalisation des restes cyclopentadiényle. Ce complexe présente des caractéristiques physicochimiques très différentes de celles de la famille des dichlorures connus jusqu'à présent; on constate la disparition de la fluorescence bleu-vert, sous irradiation ultraviolette (366 nm), caractéristique des dichlorures de zirconocène et une décomposition au contact de l'acide chlorhydrique. Cette instabilité interdit en particulier toute purification par des techniques chromatographiques utilisant des éluants saturés d'acide chlorhydrique et qui donnaient de bons résultats dans d'autres séries (4).

TABLEAU I

Principales caractéristiques des composés $[\eta^5\text{-}C_5H_4-(C_6H_5)\,C{=}CH_2]_2MCl_2$

M	F (°C)	Masse M^+	RMN C_6H_5	RMN C_6H_4	RMN $=CH_2$	Analyse élémentaire %	C	H	Cl	M
Ti.......	184	452	7,30 s (10)	6,54-6,35 m (8)	5,65 s (1); 5,40 s (1)	Calculé	68,82	4,89	15,64	10,56
						Trouvé	67,98	4,90	15,52	10,57
Zr.......	172	496	7,30 s (10)	6,35-6,23 m (8)	5,60 s (1); 5,32 s (1)	Calculé	62,89	4,47	14,28	18,36
						Trouvé	62,63	4,47	14,32	17,78
Hf.......	162	584	7,28 s (10)	6,28-6,12 m (8)	5,56 s (1); 5,28 s (1)	Calculé	53,48	3,79	12,14	
						Trouvé	54,27	3,93	12,53	X ([6])

TABLEAU II

Principales caractéristiques des composés $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)\,\eta^5\text{-}C_5H_4\,(C_6H_5)\,C{=}CH_2]\,MCl_2$

M	F (°C)	Masse M^+	RMN C_6H_5	RMN C_5H_4	RMN C_5H_5	RMN $=CH_2$
Ti.........................	163	350	7,34 s (5)	6,65-6,47 m (4)	6,40 s (5)	5,72 s (1); 5,45 s (1)
Zr.........................	158	392	7,38 s (5)	6,55-6,40 m (4)	6,32 s (5)	5,68 s (1); 5,38 s (1)
Hf.........................	153	482	7,40 s (5)	6,45-6,30 m (4)	6,25 s (5)	5,68 s (1); 5,38 s (1)

Nous avons étendu cette réaction à d'autres métaux en condensant l'anion A' sur $TiCl_4$, $HfCl_4$ et $FeCl_2$. Dans tous les cas, on isole le complexe attendu dont les principales caractéristiques sont regroupées sur le tableau I (5). Avec $FeCl_2$, on obtient un dérivé du ferrocène qui avait déjà été préparé avec un mauvais rendement (7).

De plus, en opposant l'anion A' aux composés η^5-$C_5H_5TiCl_3$, η^5-$C_5H_5ZrCl_3$ et η^5-$C_5H_5HfCl_3$, 2 THF (8) nous avons synthétisé les complexes dissymétriques $CpCp'ZrCl_2$ correspondants, caractérisés par les données du tableau II (5).

Les spectres de masse de tous les nouveaux complexes isolés sont en bon accord avec les structures proposées. Pour les structures du type Cp'_2MCl_2, les fragments les plus remarquables sont $(M-HCl)^+$, $(M-2HCl)^+$ et $(M-Cp')^+$; la perte du coordinat H_4C_5—$(C_6H_5)C=CH_2$ s'accompagne de la perte de HCl. Pour ce qui concerne les complexes dissymétriques $CpCp'ZrCl_2$, les fragments principaux sont $(M-Cp)^+$, $(M-Cp')^+$, $(M-HCl)^+$ et $(M-2\,HCl)^+$.

Les spectres RMN des divers complexes montrent la non-équivalence magnétique attendue pour les deux hydrogènes vinyliques du substituant ainsi qu'un déblindage par rapport au déplacement chimique normal observé pour ce type de structure.

Pour éprouver la réactivité de la double liaison exocyclique, nous avons soumis les divers complexes à une hydrogénation catalytique (1 at, PtO_2). La réaction est très rapide et quantitative. Suivant le substrat de départ, elle permet d'aboutir aux composés de structure $[\eta^5$-$C_5H_5CH(CH_3)C_6H_5]_2\,MCl_2$ et $(\eta^5$-$C_5H_5)\,[\eta^5$-$C_5H_5CH(CH_3)C_6H_5]\,MCl_2$ déjà décrits dans la littérature (4). En revanche, un essai d'hydratation dans des conditions douces, en présence d'acétate mercurique et d'hydroborure de sodium (9) s'est révélé négatif.

Nous nous proposons maintenant de tenter de réaliser une réaction d'hydrozirconation suivie d'une insertion (oxygène, monoxyde de carbone) ou d'une réaction de coupure par des réactifs variés. Cette méthode semble, a priori, très appropriée pour atteindre diverses familles de complexes fonctionnalisés sur les coordinats π liés.

(*) Séance du 20 décembre 1976.

(1) G. Tainturier, B. Gautheron, P. Renaut et P. Etievant, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 951.
(2) G. R. Knox et P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 4610-4615.
(3) E. Samuel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3548.
(4) G. Tainturier, B. Gautheron, P. Renaut et P. Etievant, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 1035.
(5) δ en parties par million; s = singulet; m = multiplet : intensité entre parenthèses; référence interne = TMS; solvant $CDCl_3$.
(6) Hf n'est pas dosé par le service de micro-analyse du C.N.R.S. et $HFCl_4$ utilisé contient environ 5 % en poids de $ZrCl_4$, ce qui explique l'écart entre les pourcentages calculés et trouvés.
(7) G. W. Gokel, J. P. Sheperd et W. P. Weber, *J. Org. Chem.*, 38, 1973, p. 1913.
(8) P. Renaut, G. Tainturier et B. Gautheron, *J. Organometal. Chem.* (à paraître).
(9) H. Brown et Ph. Georghegan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1522.

Laboratoire des Organométalliques
et de Polarographie organique
associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences Gabriel,
6, boulevard Gabriel,
21000 Dijon.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Utilisation de copolymères séquencés pour l'obtention de micro-émulsions*. Note (*) de **Pascal Marie** et **Yves Gallot**, présentée par M. Georges Champetier.

On a montré qu'il est possible d'obtenir des micro-émulsions huile dans eau ou eau dans huile par l'emploi comme tensioactif de copolymères séquencés polystyrène/polyvinylpyridinium. On a étudié le comportement de ces polymères aux interfaces liquide-liquide et on a établi que les molécules de copolymère se localisent préférentiellement à l'interface.

It has been shown that oil in water or water in oil microemulsions can be obtained by using polystyrene/polyvinylpyridinium block copotymer surfactant. The behaviour of these copolymers at liquid-liquid interfaces has been studied and it has been established that copolymer molecules are preferentially located at the interface.

Il est bien connu depuis de nombreuses années (1) que les tensioactifs classiques permettent d'obtenir des micro-émulsions qui présentent par rapport aux émulsions l'avantage d'être des systèmes thermodynamiquement stables. Dans le cadre des recherches

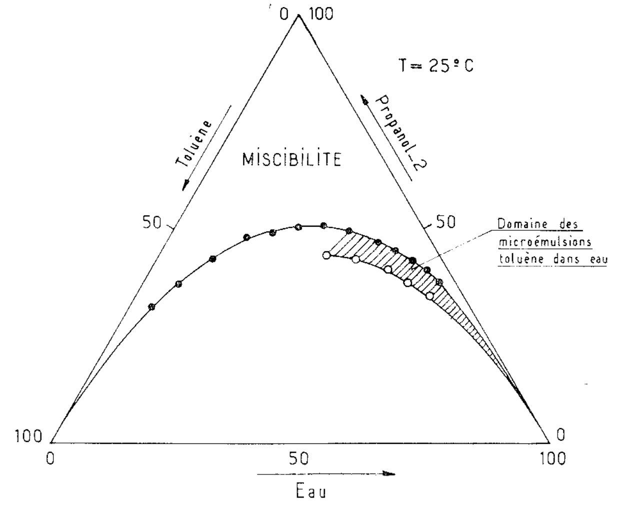


Fig. 1. — Représentation graphique sous forme de diagramme ternaire du domaine d'existence des micro-émulsions obtenues avec le copolymère polystyrène/chlorure de polyvinyl-2-pyridinium PM 12 (teneur en styrène : 23 %, $M_{w\ polystyrene} = 3\,700$; $M_{w\ copolymere} = 16\,000$) en présence d'eau, de toluène et de propanol-2 (concentration en polymère : 8 % en poids par rapport au mélange eau-toluène).

que nous effectuons dans notre laboratoire sur le pouvoir émulsifiant des copolymères séquencés ou greffés de type hydrophile-hydrophobe [(2), (3), (4)], il nous a paru intéressant d'examiner si ce type de polymère peut, à l'instar des savons, conduire à des micro-émulsions huile dans eau ou eau dans huile.

Dans cette Note, nous présentons les premiers résultats que nous avons obtenus concernant les propriétés micro-émulsifiantes des copolymères séquencés polystyrène/chlorure de polyvinyl-2-pyridinium. Nous exposons également les résultats préliminaires de l'étude

que nous avons entreprise du comportement de ces copolymères aux interfaces liquide-liquide en vue d'acquérir une meilleure compréhension du mécanisme de formation des micro-émulsions.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les copolymères polystyrène/chlorure de polyvinyl-2-pyridinium ont été synthétisés et caractérisés comme décrit précédemment ([2]). Les phases à émulsionner ont été l'eau et le toluène, le cotensioactif étant le propanol-2.

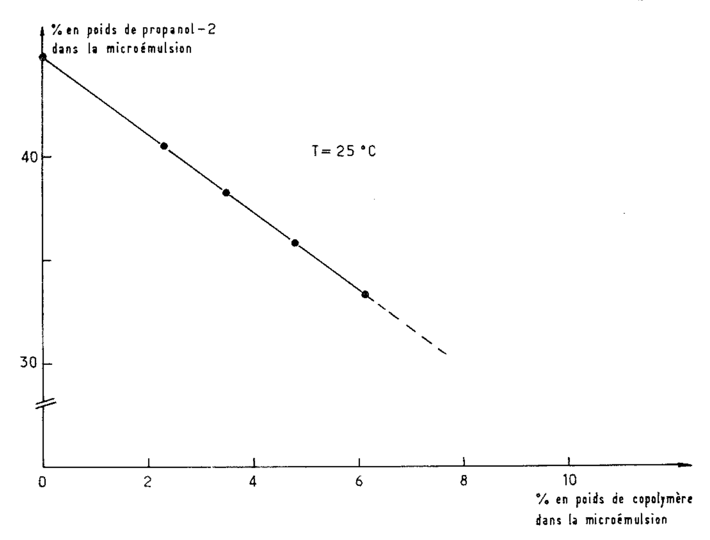


Fig. 2. — Influence de la concentration en copolymère (échantillon PM 12) sur la quantité de propanol-2 nécessaire à la formation de micro-émulsion pour un rapport des phases eau et toluène donné (toluène : 15 % en poids; eau : 85 % en poids).

Les micro-émulsions ont été préparées selon le protocole expérimental suivant : dans un premier stade, on a émulsifié l'eau et le toluène en présence de copolymère d'après le processus décrit dans un récent mémoire ([2]). On a ensuite maintenu l'émulsion sous faible agitation et on a additionné lentement le propanol-2 jusqu'à transparence du système.

Le type de micro-émulsion (toluène dans eau ou eau dans toluène) a été déterminé par conductimétrie et colorimétrie ([2]).

Les tensions interfaciales entre des solutions aqueuses de copolymère et le toluène ou des mélanges toluène-propanol-2 ont été mesurées à la température de 25°C avec un tensiomètre « Lauda » fonctionnant selon la méthode de la plaque de Wilhelmy.

RÉSULTATS. — 1. *Domaine d'existence des micro-émulsions.* — (*a*) *Influence du rapport des phases eau et hydrocarbure.* — On a étudié pour une concentration donnée en polymère l'influence du rapport des phases eau et toluène sur le domaine d'existence des micro-émulsions. La figure 1 illustre le diagramme de phase correspondant au système copolymère polystyrène/chlorure de polyvinyl-2-pyridinium PM 12-eau-toluène-propanol-2 pris à titre d'exemple. On constate qu'il est possible d'obtenir avec le copolymère considéré des micro-émulsions huile dans eau renfermant jusqu'à 40 % de toluène dispersé par rapport à l'eau. Mentionnons que Riess et coll. ([5]) ont abouti à des résultats similaires avec des copolymères polystyrène/polyoxyéthylène.

(*b*) *Influence de la concentration en tensioactif.* — On observe (*fig.* 2) que, pour un rapport donné des phases eau et toluène, la quantité de cotensioactif nécessaire à la micro-émulsification décroît linéairement lorsque la concentration en polymère augmente.

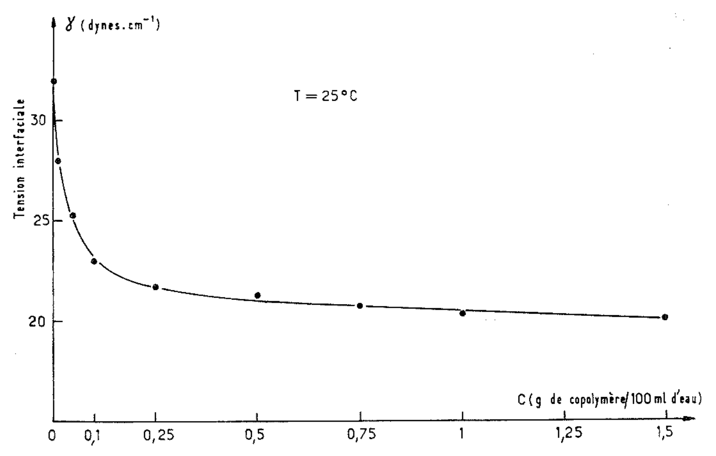


Fig. 3. — Variation de la tension interfaciale entre des solutions aqueuses de copolymère PM 12 et le toluène en fonction de la concentration en copolymère.

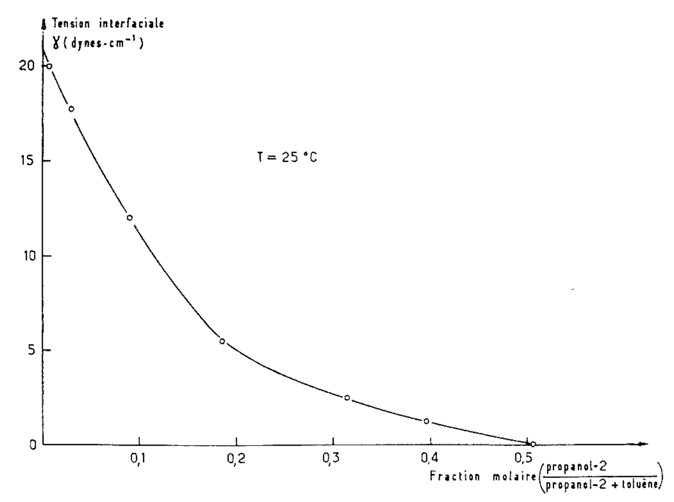


Fig. 4. — Variation de la tension interfaciale entre une solution aqueuse de copolymère PM 12 (concentration en polymère : 0,5 g/100 ml d'eau) et un mélange toluène-propanol-2 en fonction du rapport molaire propanol-2/(propanol-2 + toluène).

Ce résultat suggère qu'il doit être possible d'obtenir une micro-émulsion en l'absence de propanol-2 pour une teneur en polymère de 23,6 % par rapport au mélange eau-toluène. Signalons toutefois que pour une telle concentration en polymère nous n'avons pas obtenu de micro-émulsion mais un gel translucide.

2. *Comportement des copolymères à l'interface.* — On constate (*fig.* 3) que la tension interfaciale entre l'eau et le toluène est abaissée en présence de copolymère polystyrène/chlorure de polyvinyl-2-pyridinium. Plus précisément, la tension interfaciale décroît fortement dans une première étape pour tendre ensuite vers une valeur constante (voisine de 20 dynes/cm) pour des concentrations en polymère supérieures à 0,5 *g*/100 ml d'eau. Cette diminution de la tension interfaciale ne peut s'expliquer que par l'adsorption préférentielle des molécules de copolymère à l'interface. En d'autres termes, la majorité des chaînes polymériques se localisent à l'interface et adoptent une conformation telle que les séquences hydrophiles baignent dans l'eau et les séquences hydrophobes dans le toluène.

On observe d'autre part (*fig.* 4) que la présence de propanol-2 à l'interface eau-copolymère-toluène provoque une décroissance supplémentaire de la tension interfaciale qui s'annule pratiquement pour une teneur en propanol-2 par rapport au toluène de 40 %. Ce résultat confirme de manière indirecte que l'un des rôles essentiels du cotensioactif est bien, comme le stipulent les théories [(6), (7), (8)] relatives au mécanisme de microémulsification, de faire décroître la tension interfaciale, déjà fortement abaissée par le tensioactif, jusqu'à une valeur voisine de zéro.

(*) Séance du 3 janvier 1977.

(1) T. P. Hoar et J. H. Schulman, *Nature*, 152, 1943, p. 102.
(2) P. Marie, Y.-Le Herrenschmidt et Y. Gallot, *Makromol. Chem.*, 177, 1976, p. 2773.
(3) J. P. Lingelser, P. Marie et Y. Gallot, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 579.
(4) J. Selb, G. Delmas, P. Marie et Y. Gallot, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 1017.
(5) J. Nervo et G. Riess, *Kolloid Z. und Z. Polym.* (sous presse).
(6) J. H. Schulman et J. B. Montagne, *Ann N.Y. Acad. Sc.*, 92, 1961, p. 3661.
(7) L. M. Prince, *J. Colloid Interface Sc.*, 23, 1967, p. 165.
(8) H. L. Rosano, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 25, 1974, p. 609.

Centre de Recherches
sur les Macromolécules,
C.N.R.S.
6, *rue Boussingault,*
67000 *Strasbourg.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Mise en évidence de trois surstructures pour des compositions voisines de* 2 PbO-Nb_2O_5. Note (*) de **Marie-Claude Saine**, **Raymond Chevalier** et **Henry Brusset**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude par diffraction des rayons X sur monocristaux de la phase pyrochlore $Pb_xNb_yO_6$ a permis de mettre en évidence trois surstructures d'ordre impair.

X ray analysis of single crystals of $Pb_x Nb_y O_6$ *pyrochlore phasis shows three odd surstructures.*

A partir d'un mélange de composition 2 PbO-Nb_2O_5 traité pendant 4 h d'une part à 1 300°C (bain I), d'autre part à 1 350°C (bain II), ces paliers de température étant suivis d'un refroidissement contrôlé de 5°/h jusqu'à 800°C, il a été possible d'obtenir des cristaux pour la plupart jaunes et translucides se présentant sous forme de plaquettes.

Ces cristaux ont été analysés par les méthodes du cristal tournant, de Weissenberg et de précession. Presque tous présentent une épitaxie suivant la face (0 0. 1) trigonale du fait de la proximité des paramètres *a*. Il a toutefois été possible d'isoler un certain nombre de monocristaux pouvant présenter trois surstructures, que nous allons expliciter.

Du bain I nous avons pu mettre en évidence deux surstructures : 7 et 9 ([1]) et du bain II une surstructure 11 ainsi que 9. L'interprétation des différents diagrammes de diffraction a permis de définir dans chaque cas une maille de symétrie trigonale $\bar{3}\,m$ sans extinction (groupe P 312, P 321, P 3 *m* 1, P 31 *m*, P $\bar{3}$1 *m* ou P $\bar{3}$ *m* 1).

Les paramètres de cette maille sont les suivants :

surstructure 7, $a = 7{,}45$ Å, $c = 22{,}4$ Å;

surstructure 9, $a = 7{,}44$ Å, $c = 28{,}4$ Å;

surstructure 11, $a = 7{,}45$ Å, $c = 34{,}2$ Å.

Les différences entre les trois paramètres *c* ont des valeurs assimilables à des distances interréticulaires contenant des atomes lourds dans la structure pyrochlore.

Pour les deux premiers composés il a été procédé à une analyse par microsonde de Castaing qui donne les compositions suivantes rapportées à six atomes d'oxygène :

surstructure 7, $Pb_{1,89\pm0,02}\ Nb_{1,65\pm0,03}\ O_6$;

surstructure 9, $Pb_{1,79\pm0,02}\ Nb_{1,69\pm0,02}\ O_6$;

surstructure 11, on n'a isolé que deux monocristaux.

Cette analyse a été effectuée par C. Desnoyers au laboratoire de minéralogie-cristallographie (L. A. 09) sur une microsonde électronique modèle « Cameca MS 46 ». La tension de l'accélération des électrons était de 25 kV et le courant échantillon de 25 nA. Les étalons utilisés sont $PbSO_4$ et $NbKO_3$. Les corrections de matrices ont été effectuées à l'aide du programme EMPADR VII ([2]).

Les densités mesurées par la méthode de la poussée d'Archimède, ceci à partir d'une très faible quantité de monocristaux, vu la difficulté d'isoler ces derniers, sont :

surstructure 7 = 7,8,

surstructure 9 = 7,7,

ce qui conduit à 8 groupements formulaires par maille pour la première et 10 pour la deuxième du fait de la formule chimique adoptée.

La détermination structurale du composé de surstructure 9 est actuellement en cours.

Les structures de ces composés semblent peu déformées par rapport au pyrochlore cubique dont ils dérivent; en effet leurs clichés de Weissenberg présentent d'étroites analogies.

Une rangée très dense (ancien A_3) s'impose comme axe du réseau réciproque, soit 0 0 *l*, et deux anciens axes A_2 comme rangées *h* 0 0 et 0 *k* 0.

TABLEAU

Symétrie cubique			Symétrie trigonale					
			Surstructure 7		Surstructure 9		Surstructure 11	
h k l	d_{hkl}	I/I_0	d_{hkl}	I/I_0	d_{hkl}	I/I_0	d_{hkl}	I/I_0
–	–	–	–	–	3,17	17	–	–
–	–	–	3,17	24	3,16	9	3,14	24
2 2 2	3,05	100	3,06	100	3,06	100	3,05	100
4 0 0	2,644	40	2,675	38	2,676	33	2,666	29
3 3 1	2,422	9	1,916 (3)	19	1,917 (1)	13	2,645	18
–	–	–	–	–	1,908 (0)	6	1,899 (7)	13
4 4 0	1,866 (1)	52	1,866 (8)	81	1,866 (8)	46	1,867 (5)	71
–	–	–	1,646 (5)	5	1,640 (4)	5	1,625 (0)	4
–	–	–	1,609 (3)	19	1,609 (3)	13	1,603 (7)	15
5 3 3 / 6 2 2	1,591 (6)	45	1,594 (1)	19	1,595 (1)	13	1,592 (1)	29
4 4 4	1,524 (3)	12	1,531 (6)	5	1,531 (6)	8	1,527 (9)	7

Des cristaux des trois espèces ont été broyés pour nous permettre de procéder à l'enregistrement de diagrammes de diffraction de Debye-Scherrer.

Nous nous bornerons à signaler (tableau) les d_{hkl} relevés sur ces diagrammes, ceci du fait que, d'une part, ces diagrammes présentent peu de raies alors que les diagrammes de Weissenberg présentent une importante densité de réflexions et que, d'autre part, les paramètres sont grands. D'après ces considérations, une indexation univoque des diagrammes semble aléatoire à cause de superpositions de réflexions dont nous n'enregistrons que la résultante.

Ces diagrammes présentent toutefois suffisamment de différences pour pouvoir les distinguer aisément.

Nous remarquerons qu'ils présentent tous, à un faible décalage près parfois, les réflexions caractéristiques du pyrochlore cubique obtenu sous forme de monocristaux.

Ces diagrammes nous permettent une identification de composés du même type synthétisés à l'état polycristallin.

(*) Séance du 8 décembre 1976.

(1) H. Brusset, R. Mahe, U. Aung Kyi, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 327.

(2) J. Rucklidge et E. L. Gasparrini, Communication personnelle, 1969, Université de Toronto.

M. C. S. et H. B. :
Laboratoire de Recherches
de Chimie systématique,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
8, *rue Cuvier,*
75230 *Paris Cedex* 05;
R. C. :
Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie
associé au C.N.R.S.,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05.

CRISTALLOCHIMIE. — *Évolution structurale de la wüstite solide : variation du facteur d'agitation thermique isotrope moyen avec la température et la composition d'équilibre.* Note (*) de **Jean-Raymond Gavarri, Carmen Berthet** et **Dominique Weigel**, présentée par M. Paul Laffitte.

La structure de la wüstite $Fe_{1-z}O$ est étudiée par diffraction de neutrons et dans des conditions d'équilibre thermodynamique. Le facteur B d'agitation thermique isotrope moyen varie avec la composition z. Il est possible de calculer un terme représentant l'agitation thermique proprement dite et un terme dû aux déplacements statiques des atomes induits par la présence de lacunes et d'interstitiels.

The structure of wüstite $Fe_{1-z}O$ *is studied by neutron diffraction under equilibrium conditions. The mean isotrope temperature factor* B *varies with composition z. It is possible to calculate a term that describes thermal movements and a term that describes shifts of atoms induced by vacancies and interstitial ions.*

Plusieurs études structurales portant sur la wüstite ou monoxyde de fer non stœchiométrique que nous formulerons $Fe_{1-z}O$ (¹) ont mis en évidence la variation en fonction de la température Θ, de divers paramètres cristallographiques. Une étude systématique par diffraction de neutrons (²), nous a permis de préciser cette question, notamment en ce qui concerne la variation du paramètre d'agitation thermique isotrope moyen B.

Étude expérimentale. — L'appareillage goniométrique D_2 du réacteur à haut flux de neutrons de Grenoble nous a permis d'enregistrer seize diagrammes de diffraction d'un échantillon polycristallin d'oxyde maintenu en permanence dans les conditions de l'équilibre thermodynamique (³) à l'intérieur d'un four spécialement conçu et réalisé (⁴). Un faisceau de neutrons de longueur d'onde $\lambda = 1$ Å a été sélectionné par un monochromateur de cuivre. Quatre compteurs décalés de 6° en 2 θ constituent le système de détection. Pour chacune des deux températures $\Theta = 1\,075$°C et 985°C, huit diagrammes de diffraction correspondant à huit valeurs de z calculées d'après le rapport des pressions partielles des gaz CO et CO_2 (⁵) constituant l'atmosphère d'équilibre, ont permis de caractériser l'évolution des pics de diffraction $(h\,k\,l)$. Nous avons défalqué du diagramme de diffraction global le fond continu et certaines raies parasites de l'alumine mise en œuvre dans la construction du four (⁴) en utilisant les diagrammes de diffraction réalisés en l'absence d'échantillon. En outre, deux « bosses » de surstructure apparaissent sur tous les diagrammes : leur présence affecte l'intensité des raies (111), (200) et (220). Deux estimations limites de l'intensité réelle de la raie (200), notées 1 et 2 (⁶), ont alors conduit à deux valeurs du facteur B notées B_1 et B_2.

Résultats. — L'intensité d'une raie correspondant à la diffraction de m_{hkl} plans d'indices de Miller $(h\,k\,l)$ est proportionnelle à

$$(1)\qquad \frac{1}{\sin\theta\sin 2\theta}\,.\,m_{hkl}\,.\,|F_{hkl}|^2\,.\exp\left(-2\,B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right),$$

où le facteur de structure a pour expression, pour des indices h k et l de même parité :

$$(2)\qquad F_{hkl} = 4\,b_{Fe}\,.\,t\exp\left(2\pi i\frac{h+k+l}{4}\right)+4\,b_{Fe}(1-z-t)+4\,b_0\exp\left(2\pi i\frac{h+k+l}{2}\right).$$

θ désigne l'angle de diffraction de Bragg, B le facteur d'agitation thermique isotrope moyen, z la composition chimique et t le taux d'ions interstitiels Fe^{III} occupant des sites

tétraédriques. Les valeurs pour le fer et l'oxygène des longueurs de diffusion atomique sont : $b_{Fe} = 0{,}95.10^{-12}$ cm et $b_0 = 0{,}58.10^{-12}$ cm.

Les facteurs de structure F_{222} et F_{200} étant égaux, la détermination de B est obtenue par le rapport des intensités des raies (222) et (200). Dans les deux cas limites 1 et 2, B varie avec z à température constante. En première approximation, des corrélations linéaires ont été calculées par la méthode des moindres carrés, soit :

(3) Pour $\Theta = 1\,075°C$ $B_1(1\,075, z) = 10{,}21\,z + 2{,}359$,

(4) $B_2(1\,075, z) = 4{,}19\,z + 2{,}697$.

(5) Pour $\Theta = 985°C$ $B_1\ (985, z) = 10{,}44\,z + 2{,}142$,

(6) $B_2\ (985, z) = 3{,}93\,z + 2{,}535$.

Par la suite, les équations (4) et (6) seront seules prises en considération ([6]).

Discussion. — De telles variations ont déjà été observées par divers auteurs [([7]), ([8]), ([9])] pour la wüstite $Fe_{1-z}O$ et ([10]) pour le monoxyde de vanadium, de formule VO_x. La présence de défauts sous forme d'amas de lacunes en position octaédrique et d'ions Fe^{III} en position tétraédrique, induit des déplacements statiques affectant les atomes plus proches voisins.

Tableau

Référence	Température de mesure (°C)	Traitement thermique	$B_{Th}(\Theta)$	p
$Fe_{1-z}O$ ([7])	~25	Trempe à 1 000°C	0,597	13,30
$Fe_{1-z}O$ ([8])	~25	Trempe à 1 100°C	0,356	7,50
$Fe_{1-z}O$ ([9])	800	Mesure *in situ*	2,136	3,17
Présent travail ([11])	985	Mesure *in situ*	2,53	3,93
	1 075	Mesure *in situ*	2,70	4,19
VO_x ([10])	~25	Trempe à 1 050°C ou refroidissement lent à partir de 1 450°C	1,13	1,67

Si la répartition de ces défauts était rigoureusement périodique, on observerait des raies de surstructure. Dans le cas présent où l'ordre à longue distance des défauts n'est que très partiellement réalisé (« bosses » de surstructure), il est logique de considérer que les déplacements sont aléatoires sur une grande distance, donc que leur effet sur la diffraction est comparable en première approximation à celui de l'agitation thermique. La superposition des déplacements d'origine thermique (indice Th) et d'origine statique (indice St) peut s'exprimer sous la forme approximative d'une somme de deux fonctions d'une seule variable :

(7) $$B(\Theta, z) = B_{Th}(\Theta) + B_{St}(z),$$

où les équations (3), (4), (5) et (6) permettent d'écrire en première approximation :

(8) $$B_{St}(z) = p.z,$$

et où tous les ions Fe^{II}, Fe^{III} et O^{-II} sont supposés avoir des facteurs B_{Th} égaux dans le domaine de température exploré. Nous avons calculé les valeurs de B_{Th} et $p = d\,B/dz$ issues de nos mesures et de celles des auteurs [([7]) à ([10])]. Le tableau rassemble les résultats.

A l'aide des résultats extrapolés obtenus à 800°C par les auteurs ([9]) et des nôtres à 985 et 1 075°C, il est possible de définir une loi de variation linéaire de B_{Th} en fonction de Θ pour la wüstite supposée stœchiométrique ($z = 0$) :

(9) $$B_{Th}(\Theta) = B(\Theta, 0) = 2{,}036\,10^{-3}.\Theta + 0{,}50.$$

Lors d'un autre type d'expérience, nous avons réalisé à température ambiante le diagramme de diffraction d'un échantillon trempé à partir de 1 060°C et de la composition d'équilibre $z = 0{,}091$. On obtient ainsi une valeur globale $B = 0{,}84 \pm 0{,}1$ Å^2 dans le cas de l'estimation de type 2 définie précédemment. A cette composition, la contribution statique calculée d'après les équations (4) et (6) vaut en moyenne 0,37 Å^2 ce qui permet de calculer une valeur approchée $B_{Th} = 0{,}47 \pm 0{,}1$ Å^2 pour cet échantillon, à 25°C. Or, l'équation (9) permet de prévoir une contribution thermique $B_{Th} = 0{,}55$ Å^2 à 25°C : un bon accord est ainsi constaté entre ces deux valeurs de B_{Th} (0,47 et 0,55 Å^2) déterminées à partir de deux expériences indépendantes. Les valeurs de B_{St} et de B_{Th} permettent de calculer des déplacements atomiques moyens pour cet échantillon trempé, $\Delta X_{St} \simeq 0.12$ Å et $\Delta X_{Th} \simeq 0.14$ Å, qui sont du même ordre de grandeur.

CONCLUSION. — La séparation des contributions thermique et statique constituant ainsi le facteur B (Θ, z), offre une mesure de l'effet, sur le réseau cubique à faces centrées de la wüstite, des amas de lacunes et d'ions interstitiels répartis de manière non strictement périodique. Le facteur B (Θ, z) ainsi évalué est destiné à la détermination des populations de lacunes et d'ions interstitiels dans la wüstite, ce qui fera l'objet d'un prochain mémoire.

(*) Séance du 20 décembre 1976.

([1]) C. CAREL, J. R. GAVARRI et D. WEIGEL, *Mat. Res. Bull.*, 11, n° 6, 1976, p. 745 et 11, n° 8, 1976, p. 917.

([2]) Institut Max von Laue-Paul Langevin, Grenoble, France, réacteur à haut flux de neutrons, expérience n° 05 01 015, réalisée en mars-avril 1976.

([3]) P. VALLET et C. CAREL, *Étude thermodynamique de la wüstite solide* [*Mat. Res. Bull.* (1977, à paraître)].

([4]) C. CAREL, L. HUBERT, G. GOBERT, P. TARDIF et L. CHANCEL, *Appl. Optics*, 16, n° 3, 1977.

([5]) P. VALLET et P. RACCAH, *Rev. Mét., Mém. Sc.*, 62, n° 1, 1965, p. 1.

([6]) L'estimation n° 2 tient compte d'une ondulation suggérée par le profil de diffraction de part et d'autre de la raie (200). Elle serait due à une surstructure diffuse ce qui nous semble plus proche de la réalité que la première estimation qui n'en tient pas compte.

([7]) W. L. ROTH, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 140. Deux mesures de B seulement sont disponibles.

([8]) J. SMUTS, *J. Iron Steel Inst.*, 204, n° 1, 1966, p. 237.

([9]) A. K. CHEETHAM, B. E. F. FENDER et R. I. TAYLOR, *J. Phys. Co. Sol. St. Phys.* 4, 1971, p. 2160.

([10]) M. MORINAGA et J. B. COHEN, *Acta Cryst.*, A, 32, 1976, p. 387.

([11]) Les valeurs de B_{Th} et de p concernant la deuxième estimation figurent seules dans ce tableau.

École centrale des Arts et Manufactures,
Laboratoire de Chimie physique du Solide,
Grande-Voie-des-Vignes,
92290 *Châtenay-Malabry,*

et

Institut Max von Laue - Paul-Langevin,
avenue des Martyrs,
156 *X,*
38042 *Grenoble Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches dans le domaine des* 4 H-*thiinno* [2.3-*b*] *furannes et thiépinno* [2.3-*b*] *furannes* (1). Note (*) de **Paul Cagniant**, **Gilbert Kirsch** et **Denise Cagniant**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont effectué à partir des thiolithiens du furanne et du méthyl-2 furanne, la synthèse de quelques acides ω-(furyl-2 thio) alcanoïques α-substitués ou non, dont ils étudient la cyclisation au moyen de divers réactifs. Seule la méthode au dichloroformiate de *n*-butyle suivie de la cyclisation des chlorures obtenus, a conduit aux dérivés oxo dihydro *4H* et tétrahydro des hétérocycles du titre et seulement dans le cas des dérivés méthylés en -2. Par contre la cyclisation de l'acide méthyl-5 β-(furyl-2 éthyl) thioacétique n'a pu dans ces conditions être réalisée pour accéder aux dérivés thiépinno [3.4-*b*] furanniques. Dans le domaine des analogues séléniés furanniques aucune réaction de cyclisation n'a pu conduire aux composés sélépinno [2.3-*b*] furanniques.

Starting from the thiolithio derivatives of furan and 2-*methyl furan, some* α-*substituted* (*or not*) ω-[2-*furyl thio*] *alcanoic acids were prepared and their cyclisation attempted by various means. Only cyclisation of acid chlorides, obtained by n-butyl dichloroformiate method, was successful and gave the oxo dihydro and tetrahydro derivatives of the title compounds corresponding to* 2-*methyl furan* (*in the case of furan itself the cyclisation gave only resinous products*).

In the same conditions, 5-*methyl*-β-(*furyl*-2 *ethyl*) *thioacetic acid gave thiepino* [3,4-*b*] *furan derivatives in poor yields. The same appears with the selenious analogs and selepino* [2,3-*b*] *furans are inaccessible by this process.*

Dans la série thiophénique les dérivés thiéno thiépinniques sont bien connus et d'accès facile (2).

Dans la série furannique la synthèse des dérivés dihydro-3.4 *1 H* furo [2.3-*c*] thiopyranniques (3) et tout récemment des dérivés dihydro-3.4 *1 H* furo [3.2-*c*] thiopyranniques [(4), (5)] a pu être entreprise avec succès respectivement à partir du furfuryl-2 mercaptan et du chlorométhyl-3 furanne.

Par contre vu l'instabilité des thiols et sélénols en position 2 du furanne (6) la synthèse d'hétérocycles 4 H-thiino et thiépinno [2.3-*b*] furanniques n'a pas été effectuée à ce jour.

Pour accéder à ces composés nous avons réalisé, à partir du thiolithien furannique (I) et de l'ester bromo-4 butyrique la synthèse de l'ester (III) (70 % de rendement) hydrolysé en acide γ-(furyl-2 thio) butyrique. Ce dernier, de même que son chlorure, n'a pu être cyclisé par aucune des méthodes usuelles sans résinification totale.

L'action des esters bromo-3 propionique et bromo-4 butyrique sur le thio lithien (II) conduit avec respectivement 32 % (en raison d'une réaction de déhydrohalogénation) et 72 % de rendement aux esters (IV) et (VI) puis aux acides correspondants (V) et (VII). Ces acides n'ont pu être cyclisés par aucune des méthodes usuelles, *leurs chlorures préparés par la méthode au dichloroformiate de n-butyle* ont pu par contre être cyclisés (au moyen de $SnCl_4$ en CS_2 à $-10°$), avec respectivement 45 et 65 % de rendement pour donner le dihydro-5.6 méthyl-2-oxo-4 *4 H*-thiinno [2.3-*b*] furanne (XXI) et le méthyl-2 oxo-4 tétrahydro-4.5.6.7 thiépinno [2.3-*b*] furanne (XXIII).

La synthèse de la cétone (XXIV) a été réalisée à partir de (II) et de l'oxiranne *via* le méthyl-5 β-(furyl-2 thio) éthanol (VIII) (obtenu avec 59 % de rendement), son chlorure (IX), puis par synthèse malonique avec le méthyl malonate d'éthyle) successivement l'ester (X), et l'acide γ-(méthyl-5 furyl-2 thio) butyrique α-méthylé (XI).

De même que précédemment le chlorure en est préparé par la méthode au dichloroformiate puis cyclisé ($SnCl_4$ en CS_2) avec 77 % de rendement en diméthyl-2.5 oxo-4 tétrahydro-4.5.6.7 thiépinno [2.3-*b*] furanne (XXIV). Les cétones (XXI) et (XXIII)

sont réduites facilement (95 % de rendement) en les composés hydroxylés (XXII) et (XXV) dont la déshydratation ne nous a conduit qu'à des résines. De même l'alcool (XXII) n'a pu être transformé en perchlorate de furothiopyrylium selon [4] sans résinification totale.

La synthèse de l'acide (XVII) a été effectuée par action de l'oxiranne sur le méthyl-5 furyl-2 lithium [7] (45 % de rendement), transformé ($SOCl_2$ et N-diméthyl aniline) en chlorure (XIV) et ce dernier en thiol (XV) par la méthode à la thiourée. La condensation du thiol (XV) sodé et du bromacétate d'éthyle conduit à l'ester (XVI) hydrolysé en l'acide (XVII) β-(furyl-2 éthyl) thioacétique impossible à cycliser sans résinification (traces de la cétone attendue). Rappelons que nous avons récemment pu cycliser avec un bon rendement l'acide β-(benzo (*b*) furyl-2 éthyl) thioacétique et ses dérivés [8]. L'action de l'oxyde de triméthylène sur le méthyl-5 furyl-2 lithium, conduit à l'alcool γ-(méthyl-5 furyl-2) propylique (XIII) avec un rendement de 59 %. La synthèse de l'acide (XX) γ-(méthyl-5 furyl-2 séléno) butyrique (62 % de rendement global) a pu être effectuée à partir du (XVIII) et de l'ester bromo-4 butyrique aboutissant à l'ester (XIX) et à l'acide correspondant qui s'est refusé à toute cyclisation sans résinification.

(I) $R = SLi$, $R_1 = H$;
(II) $R = SLi$, $R_1 = Me$;
(III) $R = S(CH_2)_3COOC_2H_5$, $R_1 = H$;
(IV) $R = S(CH_2)_2COOC_2H_5$, $R_1 = Me$;
(V) $R = S(CH_2)_2COOH$, $R_1 = Me$;
(VI) $R = S(CH_2)_3COOC_2H_5$, $R_1 = Me$;
(VII) $R = S(CH_2)_3COOH$, $R_1 = Me$;
(VIII) $R = S(CH_2)_2OH$, $R_1 = Me$;
(IX) $R = S(CH_2)_2Cl$, $R_1 = Me$;
(X) $R = S(CH_2)_2-C(CH_3)(COOC_2H_5)_2$, $R_1 = Me$;
(XI) $R = S(CH_2)_2CH(CH_3)-COOH$, $R_1 = Me$;
(XII) $R = (CH_2)_2OH$, $R_1 = Me$;
(XIII) $R = (CH_2)_3OH$, $R_1 = Me$;
(XIV) $R = (CH_2)_2Cl$, $R_1 = Me$;
(XV) $R = (CH_2)_2SH$, $R_1 = Me$;
(XVI) $R = (CH_2)_2SCH_2COOC_2H_5$, $R_1 = Me$;
(XVII) $R = (CH_2)_2SCH_2COOH$, $R_1 = Me$;
(XVIII) $R = SeLi$, $R_1 = Me$;
(XIX) $R = Se(CH_2)_3COOC_2H_5$, $R_1 = Me$;
(XX) $R = Se(CH_2)_3COOH$, $R_1 = Me$.

(XXI)

(XXII)

(XXIII) R=H
(XXIV) R=CH_3

(XXV)

(XXVI) R=H
(XXVII) R=Me

La structure des composés obtenus a été vérifiée par analyse centésimale et spectrographie ultraviolette, infrarouge et de RMN.

Description des substances nouvelles obtenues (abréviations : a, alcool; b, benzène; aq, aqueux; ep éther de pétrole) : les composés décrits se présentent soit sous la forme d'huiles jaune pâle soit sous la forme de paillettes ou aiguilles incolores.

(III) $C_{10}H_{14}O_3S$, $É_{17}$ 183°, $n_D^{20°}$ 1,505 4; acide correspondant $C_8H_{10}O_3S$, $É_{13}$ 180,5°, $n_D^{20°}$ 1,532 9.

(IV) $C_{10}H_{14}O_3S$, $É_{15}$ 149°, obtenu seulement à 95 % de pureté; (V) $C_8H_{10}O_3S$, $É_{16}$ 179°, $n_D^{20°}$ 1,522 8.

(VI) $C_{11}H_{16}O_3S$, $É_{12}$ 183,5°, $É_{16}$ 189°, $n_D^{20°}$ 1,500 7; (VII) $C_9H_{12}O_3S$, $É_{3,6}$ 176°, $É_{16}$ 197°, $n_D^{20°}$ 1,525 8; amide correspondant $C_9H_{13}O_2S_2N$, F 73° (b-ep).

(VIII) $C_7H_{10}O_2S$, $É_{15}$ 134°, $n_D^{20°}$ 1,537 2; phényluréthanne $C_{14}H_{15}O_3SN$, F 56° (b-pe); α-naphtyluréthanne $C_{18}H_{17}O_3SN$, F 70° (b-ep); (IX) C_7H_9OSCl, $É_{17}$ 126°, $n_D^{20°}$ 1,534 4; (X) $C_{15}H_{22}O_5S$, $É_{17}$ 207,5-208°, $n_D^{20°}$ 1,491 7 (rendement 90 %); acide malonique substitué correspondant $C_{11}H_{14}O_5S$, F 130° (b-ep), se décarboxylant vers 150°; (XI) $C_{10}H_{14}O_3S$, $É_{17}$ 200°, $n_D^{20°}$ 1,498 5; amide correspondant $C_{10}H_{15}O_2SN$, F 59° (b-ep); (XII) $C_7H_{10}O_2$, $É_{15}$ 102°, $n_D^{20°}$ 1,489 7; phényluréthanne $C_{14}H_{15}O_3S$, F 50° (b-ep); (XIII) $C_8H_{12}O_2$, $É_{16}$ 115°, $n_D^{20°}$ 1,485 1; phényluréthanne $C_{15}H_{17}O_3N$, F 38° (b-ep); α-naphtyluréthanne $C_{19}H_{19}O_3N$, F 92,5° (b-ep).

(XIV) C_7H_9OCl, $É_{15}$ 98°, $É_{16}$ 102,5° (non obtenu pur); (XV) $C_7H_{10}OS$, $É_{13}$ 86°, $n_D^{20°}$ 1,538 2, d'odeur alliacée et repoussante; (XVI) $C_{11}H_{16}O_3S$, $É_{15}$ 187°, $n_D^{20°}$ 1,503 3; (XVII) $C_9H_{12}O_3S$, $É_{15}$ 205°, $n_D^{20°}$ 1,525 6.

(XIX) $C_{11}H_{16}O_3Se$, $É_{17}$ 192° [(rendement 79 %) à partir de (XVIII)]; (XX) $C_9H_{12}O_3Se$, $É_{9,2}$ 192°, $n_D^{20°}$ 1,543 7.

(XXI) $C_8H_8O_2S$, $É_{16}$ 175°, F 71° (MeOH-aq); dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{14}H_{12}O_5SN_4$ F_{inst} 263°, rouge grenat (b-a); oxime $C_8H_9O_2SN$, F 121° (b-ep).

(XXII) $C_8H_{10}O_2S$, F 117° (b-ep).

XXIII) $C_9H_{10}O_2S$, $É_{3,4}$ 154°, F 62° (MeOH); oxime $C_9H_{11}O_2SN$, F 173° (b-ep).

(XXIV) $C_{10}H_{12}O_2S$, $É_{13}$ 175,5°, $n_D^{20°}$ 1,565 1; oxime $C_{10}H_{13}O_2SN$, F 168° (b-ep).

(XXV) $C_9H_{12}O_2S$, F 111° (b-ep); (XXVI) $C_9H_{12}OS$, $É_{16}$ 126°, $n_D^{20°}$ 1,555 6.

(XXVII) $C_{10}H_{14}OS$, $É_{16}$ 132°, $n_D^{20°}$ 1,542 4.

Signalons que dans la série benzo (*b*) furannique nous avons pu obtenir à partir du benzo (*b*) furyl-2 sélénolithien et par la même suite de réactions le tétrahydro-2.3.4.5 sélépinno (2.3-*b*) [2] benzofuranne avec un assez bon rendement global [9].

(*) Séance du 20 décembre 1976.

[1] Une communication orale et un résumé succinct de ce travail ont été présentés au VIe Symposium international sur la Chimie des composés organiques sulfurés (juillet 1974 à Bangor, Angleterre), par Mme D. Cagniant.

[2] A. Rosowsky, *Seven Membered heterocyclic Compounds*, dans *Chemistry of Heterocyclic compounds*, XXVI, A. Weissberger, éd., Wiley-Interscience, New York, 1972.

[3] Y. L. Gol'Dfarb et L. D. Tarasova, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 142, 1962, p. 358; *Chem. Abstr.*, 57, 1962, p. 789.

(4) M. Dolci et R. Focchi, *J. Heterocycl. Chem.*, 13, 1976, p. 365.

(5) selon la nomenclature des auteurs (4).

(6) E. Niwa, H. Aoki, H. Tanaka, K. Munakata et M. Namiki, *Chem. Ber.*, 99, 1966, p. 3215.

(7) Première publication sur les dérivés lithiés du furanne préparés au moyen du phényl lithium : E. Niwa, H. Aoki, H. Tanaka, K. Munakata, *Chem. Ber.*, 99, 1966, p. 712. Dans la présente Note tous les lithiens furanniques sont préparés au moyen du *n*-butyl lithium. L'alcool (XII) a été obtenu (Rdt 60 %) par V. V. An, G. G. Skvertsova et L. M. An, *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, 7, 1971, p. 1593.

(8) P. Cagniant et G. Kirsch, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 111.

(9) P. Cagniant et G. Kirsch, recherches à paraître dans *J. Heterocycl. Chem.*

Université de Metz,
Laboratoire de Chimie organique,
Synthèse des Hétérocycles,
Ile-du-Saulcy,
5700 *Metz.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Composés mono et diacétyléniques* [1]. *Réactivité en milieu basique d'esters β-cétoniques γ-acétyléniques vrais.* Note (*) de **Dominique Plouin, Catherine Beaume-Cœur** et **René Glénat**, présentée par M. Georges Champetier.

Les substrats considérés subissent en présence des réactifs basiques forts soit une coupure fournissant des esters ou cétones γ acétyléniques, soit une cyclisation conduisant à des esters furanniques ou des lactones.

The related compounds undergo with basic reagents either a cleavage giving γ-acetylenic ketones or esters, or a cyclisation conducing to furanic esters.

Les esters β-cétoniques γ-acétyléniques

$$\begin{matrix} CH_3-CO \\ C_2H_5-O-CO \end{matrix} \Big\rangle C(R)-C(R')(R'')-C\equiv CH,$$

$$\mathbf{1}\ (R = H) \quad \text{et} \quad \mathbf{1'}\ (R = CH_3) \left\{ \begin{array}{l} a:\ R' = R'' = H, \\ b:\ R' = H,\ R'' = CH_3, \\ c:\ R' = R'' = CH_3, \end{array} \right.$$

dont nous avons précédemment décrit la synthèse [(2), (3)] présentent une réactivité particulière en milieu basique. Le comportement de composés de structure similaire figure dans la littérature; par exemple, il a été montré :

— que les β-cétoesters du type **1'** *a* (R = alkyle) subissent une coupure exclusive en cétones γ-acétyléniques en présence de carbonate de sodium à 7 % [4].

— que **1** *a* traité par la soude à 30 % conduit quantitativement par cyclisation furannique à l'acide diméthyl-2.5 furoïque-3 [5] ou, par la soude diluée, à un mélange d'une cétone γ-acétylénique (l'hexyne-5 one-2) et d'acide pentyne-4 oïque [6].

Par contre, des esters β-cétoniques γ-alléniques, en présence de soude (dont la concentration paraît sans importance entre 10 et 40 %) ont fourni sélectivement les cétones γ alléniques correspondantes [7].

Nous décrivons dans ce mémoire les résultats que nous avons obtenus en traitant les β-cétoesters **1** et **1'**, en milieu basique, par :

A, la soude à 2 moles/l dans le méthanol au reflux [8];

B, la soude aqueuse à 10 % à température ambiante;

C, l'éthylate de sodium dans l'éthanol à température ambiante.

Nous avons ainsi isolé et identifié :

— des cétones γ-acétyléniques

$$CH_3-CO-CH(R)-C(R')(R'')-C\equiv CH, \qquad \mathbf{2}\ (R = H) \quad \text{et} \quad \mathbf{2'}\ (R = CH_3);$$

— des esters γ-acétyléniques

$$C_2H_5-O-CO-CH(R)-C(R')(R'')-C\equiv CH,$$ **3** (R = H) et **3'** (R = CH_3);

— des esters furanniques (R' = H) et méthylène dihydrofuranniques (R' = CH_3) :

4 a : R'' = H ; b : R'' = CH_3 et **4** c : R'' = CH_3

— des pentène-4 olides-5 :

5 : R = H
5' : R = CH_3

La formation de ces différents produits est fonction du milieu réactionnel et de la structure des β-cétoesters de départ, comme le montre le tableau.

TABLEAU (*)

β-cétoester de départ	Milieu réactionnel A (NaOH, CH_3OH)	B (NaOH-10 %)	C ($C_2H_5O^-/C_2H_5OH$)
1 *a*	**2** *a*	**2** *a* et **5** (60 %) (40 %)	**4** *a* et **3** *a* (90 %) (10 %)
1 *b*	**2** *b*	**1** *b* et **4** *b* (40 %) (50 %)	**4** *b*
1 *c*	**4** *c*	**4** *c*	**4** *c*
1' *a*	**2'** *a*	**2'** *a* et **5'** (75 %) (25 %)	**3'** *a*
1' *b*	**2'** *b*	**2'** *b*	**3'** *b*
1' *c*	Pas de réaction	Pas de réaction	**3'** *c*

(*) Les rendements de réaction varient entre 40 et 50 %. Les pourcentages cités représentent les proportions dans les mélanges obtenus. Les études spectroscopiques confirment la structure des composés qui ont des constantes en accord avec celles de la littérature; les composés nouveaux ont donné des résultats d'analyse centésimale corrects.

Ces résultats font apparaître plusieurs types de réaction :

1. COUPURES. — On constate que l'obtention des cétones acétyléniques **2** et **2'** à partir des β-cétoesters acétyléniques *a* et *b* est soit complète (milieu A) soit partielle (milieu B), mais qu'elle est impossible à partir des β-cétoesters *c*.

Ainsi la formation des cétones **2** et **2'** est d'autant plus difficile que le β-cétoester de départ est plus substitué : les temps de réaction augmentent avec le degré de substitution du β-cétoester **1** ou **1'**.

La coupure de l'acétyle (milieu C) qui conduit aux esters γ-acétyléniques **3'** n'a lieu sélectivement qu'avec les β-cétoesters **1'** non énolisables; ainsi les esters acétyléniques **3** correspondant aux β-cétoesters **1** n'ont pas pu être obtenus par cette méthode (sauf **3** *a* de manière limitée à partir de **1** *a*).

2. CYCLISATION. — La cyclisation en esters furanniques **4** *a* et **4** *b* ou méthylène dihydrofuranniques **4** *c* à partir des β-cétoesters **1**, énolisables, a déjà été observée et interprétée lors de la synthèse de ces derniers composés (2).

Les conditions d'obtention de ces dérivés furanniques **4** telles qu'elles ressortent du tableau soulignent certains facteurs de cette cyclisation : accroîssement de basicité du milieu et encombrement du β-cétoester sur le carbone en α de la triple liaison.

Par exemple, pour le β-cétoester **1** *a* non encombré ($R = R' = R'' = H$), la cyclisation est nulle en milieu peu basique B (énolisation faible, condition favorisant la décarboxylation en cétone **2** *a*) et devient prépondérant (90 % de **4** *a*) en milieu très basique C (énolisation forte) malgré la compétition avec la coupure (10 % de l'ester **3** *a*).

Alors que ce même β-cétoester **1** *a* dans la soude à 30 % donne exclusivement l'acide diméthyl-2.5 furoïque (5), nous constatons que dans la soude à 10 % il ne présente pas cette cyclisation car l'énolisation est défavorisée par le milieu basique faible et la substitution minimale, cette dernière favorisant par contre la décarboxylation (formation de la cétone **2** *a*).

3. COUPURE ET CYCLISATION. — Le troisième type de réaction observée dans le milieu B avec les β-cétoesters **1** *a* et **1'** *a* est la formation de lactones **5** et **5'**.

Cette cyclisation, à partir d'acides acétyléniques, a déjà été constatée soit par chauffage [(9), (10)] soit en milieu acide (11). Nous avons, quant à nous, signalé la formation de penténolides (12) et constaté par ailleurs leur isomérisation en buténolides par chauffage prolongé.

Bien que n'ayant pas identifié de manière certaine d'acide acétylénique, nous pouvons envisager que l'ester formé, par coupure de l'acétyle, s'hydrolyse en acide acétylénique lequel donne une cyclisation analogue à celle décrite pour les composés furanniques et conduit aux lactones **5** et **5'**.

En conclusion, nous pouvons donc souligner que, si les β-cétoesters alléniques en milieu basique conduisent normalement aux cétones ou esters alléniques correspondants (7), par contre les β-cétoesters acétyléniques **1** et **1'** étudiés ici se comportent autrement.

Cette réactivité particulière peut être attribuée au degré de substitution du β-cétoester, à la nature du milieu et à la participation de la triple liaison acétylénique permettant des cyclisations.

(*) Séance du 20 décembre 1976.

(1) Mémoire IV : D. PLOUIN et R. GLÉNAT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 336.
(2) D. PLOUIN, C. CŒUR et R. GLÉNAT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1043.
(3) D. PLOUIN, C. CŒUR et R. GLÉNAT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 244.
(4) J. COLONGE et R. GELIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 208.
(5) R. GELIN, *Thèse*, Lyon, 1954, p. 42.

(6) M. GAUDEMAR, *Ann. Chim.*, 13, 1956, p. 161.

(7) S. GELIN, R. GELIN et M. ALBRAND, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 250.

(8) P. E. PETERSON et J. KAMAT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 4521.

(9) K. E. SCHULTE, I. MLEINEK et K. H. SHAR, *Arch. Pharm.*, 291, 1958, p. 227.

(10) K. E. SCHULTE et G. NIMKE, *Arch. Pharm.*, 290, 1957, p. 597.

(11) R. L. LETSINGER, E. N. OFTEDAHL et J. R. NAZY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 742.

(12) D. PLOUIN et R. GLÉNAT, Communication aux *Journées de Chimie organique*, Orsay, septembre 1972, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 13 *b*, 1972, p. 70.

Laboratoire de Chimie organique,
Université scientifique et médicale
de Grenoble,
Domaine Universitaire
de Saint-Martin-d'Hères,
B. P. n° 53, Centre de tri,
38041 *Grenoble Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'iodhydrates de N-alkyl thiobenzimidates de S-méthyle par action de l'iodure de méthyle sur des N-alkyl thiobenzamides para substitués et étude cinétique de leur formation.* Note (*) de **Robert-C. Moreau** et **Philippe Loiseau**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'action d'iodure de méthyle sur des *N*-alkyl thiobenzamides de type *p*Y — C_6H_4 — CS — NHR conduit à des *N*-alkyl thiobenzimidates de *S*-méthyle. L'étude cinétique de cette réaction permet de définir le rôle joué par les groupes R et Y; en particulier, la constante de vitesse *k* est liée avec la constante σ_p de Hammett du substituant Y.

Methyl iodide reacts with N-alkyl-thiobenzamides Y — C_6H_4 — CS — NHR *to give S-methyl derivatives.* *Groups* R, Y *and constant* σ_p *of Hammett determine the kinetics of reaction.*

Préparation des N-alkyl thiobenzimidates de S-méthyle. — L'action d'un halogénure d'alkyle sur un thiobenzamide conduit au sel de thioimidoester correspondant [(1), (2), (3)]. Ce type de composé réagit facilement avec des amines et est un intermédiaire commode pour préparer des benzamidines.

Nous avons fait réagir l'iodure de méthyle en léger excès sur quelques *N*-alkyl thiobenzamides substitués en para préparés par la méthode de Willgerodt-Kindler (4), en solution dans l'acétone anhydre, à température du laboratoire. Il se forme en quelques heures un précipité d'iodhydrate du thiobenzimidate de S-méthyle correspondant qui, qui, après filtration et lavage à l'éther, est cristallisé dans de l'alcool anhydre.

Les rendements obtenus pour cette réaction varient de 50 à 95 % :

$$Y-C_6H_4-C(=S)-NHR + ICH_3 \longrightarrow Y-C_6H_4-C(=\overset{\oplus}{N}HR)-S-CH_3\ ,\ I^{\ominus}$$

R .... / Y	H	CH_3	n-C_3H_7	n-C_6H_{13}
H	$C_8H_{10}INS$	$C_9H_{12}INS$	$C_{11}H_{16}INS$	$C_{14}H_{21}NS$
	F 159°	F 124°	F 114°	(*) $É_{0,8}$ 139°
Rdt %	96	91	75	65
OCH_3	$C_9H_{12}INOS$	$C_{10}H_{14}INOS$	$C_{12}H_{17}NOS$	$C_{15}H_{23}NOS$
	F 161°	F 119°	(*) $É_{14}$ 173°	(*) $É_{0,5}$ 156-159°
Rdt %	95	89	67	64
CH_3	$C_9H_{12}INS$	$C_{10}H_{14}INS$	$C_{12}H_{18}INS$	$C_{15}H_{23}NS$
	F 184°	F 137°	F 99°	(*) $É_{0,8}$ 147°
Rdt %	95	84	84	68
$N(CH_3)_2$	$C_{10}H_{15}IN_2S$	$C_{11}H_{17}IN_2S$	$C_{13}H_{21}IN_2S$	$C_{16}H_{27}IN_2S$
	F 193° déc.	F 158°	F 105°	F 92°
Rdt %	87	88	73	50
Cl	C_8H_9ClINS	$C_9H_{11}ClINS$	$C_{11}H_{15}ClINS$	$C_{14}H_{20}ClNS$
	F 174°	F 137°	F 118°	(*) $É_{0,9}$ 152°
Rdt %	95	89	88	52

(*) Thiobenzimidate sous forme de base.

(**) Les micro-analyses, réalisées par le Service central de Micro-analyse du C.N.R.S., ont donné des résultats conformes aux formules indiquées à ± 0,3 % près au plus.

Spectres infrarouges (KBr). — La vibration $= \overset{+}{N}H -$ se situe entre 3 000 et 2 750 cm^{-1} (série de bandes d'intensité moyenne). La vibration $C = \overset{+}{N}\langle$ varie de 1 590 à 1 560 cm^{-1} (bande de forte intensité).

Spectres RMN ($CDCl_3$) — Les spectres des N-méthyl thiobenzimidates de S-méthyle montrent l'existence d'un empêchement à la rotation autour de la liaison C=N. Il apparaît deux singulets pour le groupe $N-CH_3$ correspondant aux conformations (Z) et (E).

$p/Cl-C_6H_4-C(SCH_3)=NCH_3$, NCH_3 à 3,17 et $3{,}46.10^{-6}$

SCH_3 à 2,14 et $2{,}40.10^{-6}$

$p/CH_3O-C_6H_4-C(SCH_3)=NCH_3$, NCH_3 à 3,20 et $3{,}43.10^{-6}$

SCH_3 à 2,15 et $2{,}40.10^{-6}$

Ce même phénomène se manifeste avec les N-propyl et N-hexyl thiobenzimidates de S-méthyle, mais la complexité des signaux ne permet pas de faire d'attributions précises.

Étude cinétique de la réaction. — A. *Équation de vitesse.* — La réaction est du premier ordre par rapport à chacun des deux réactifs en présence et, globalement, du second ordre.

Soient A_0 et B_0 les concentrations initiales en thioamide et en iodure de méthyle, soit x la quantité transformée au temps t. La vitesse de réaction est donnée par

$$k.t = \frac{1}{[B_0 - A_0]}\left(\log\frac{[B_0 - x]}{[A_0 - x]} - \log\frac{[B_0]}{[A_0]}\right).$$

La représentation graphique de la constante de vitesse k est indiquée sur la figure 1. Les différentes valeurs de k sont réunies dans le tableau; elles sont exprimées en $h^{-1}.mole^{-1}.litre$.

B. *Conditions opératoires.* — Dans un ballon, est introduit 1,45 cm^3 d'une solution 0,69 N de thiobenzamide dans l'acétone anhydre (soit $1{,}00.10^{-3}$ mole de thioamide). 0,70 cm^3 d'une solution d'iodure de méthyle à 10 % dans l'acétone anhydre est ensuite versé dans le milieu (soit $1{,}13.10^{-3}$ mole) et le ballon est hermétiquement bouché.

Tableau

Y / R	H	OCH_3	CH_3	$N(CH_3)_2$	Cl	OC_4H_9
H	2,13	4,41	2,63	1,88	1,11	–
CH_3	0,55	0,63	0,61	1,52	0,21	0,99
n-C_3H_7	0,53	0,94	0,80	4,22	0,21	1,08
i-C_3H_7	0,81	1,43	0,94	4,76	0,31	1,10
n-C_4H_9	0,48	–	–	–	–	–
n-C_6H_{13}	0,44	1,04	0,71	3,20	0,18	1,10
Cyclo-C_6H_{11}	0,65	–	–	–	–	–
n-$V_{10}H_{21}$	0,41	–	–	–	–	–

— après un temps de contact t à $+ 30 \pm 0,5°$, le solvant et l'iodure de méthyle en excès sont chassés par évaporation sous pression réduite. Le résidu est séché 5 mn à l'étuve. L'iodhydrate formé est extrait par de l'eau distillée (neutralisée préalablement par de la soude en présence de phénolphtaléïne) après avoir repris le résidu sec par du benzène.

— l'iodhydrate est alors dosé dans la solution aqueuse par de la soude titrée (0,05 N environ) en présence de phénolphtaléïne.

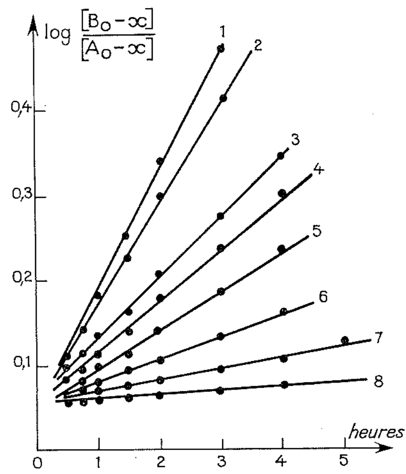


Fig. 1. — 1, *p*-diméthylamino N-isopropyl thiobenzamide; 2, *p*-méthoxy thiobenzamide; 3, *p*-diméthylamino N-hexyl thiobenzamide; 4, thiobenzamide; 5, *p*-diméthylamino N-méthyl thiobenzamide; 6, *p*-méthyl N-isopropyl thiobenzamide; 7, N-méthyl thiobenzamide; 8, *p*-chloro N-hexyl thiobenzamide.

La valeur de k est calculée en excluant éventuellement certains points aberrants. Chaque dosage est effectué au moins deux fois.

C. *Influence des substituants* R *et* Y. — 1° *Influence du groupe* R. — L'introduction d'un reste alkyle sur le groupe thioamide diminue la vitesse de réaction dans les cinq séries étudiées. Plus l'effet inducteur donneur de R est grand, plus k est élevé.

Dans le cas des N-alkyl thiobenzamides, log k est inversement proportionnel au nombre d'atomes de carbones de la chaîne R, lorsque celle-ci est linéaire (*fig.* 2).

2° *Influence du groupe* Y. — Un groupe Y en *para* agit sur k en fonction de son effet électrodonneur ou attracteur :

— k augmente lorsque $Y = CH_3$, OCH_3, OC_4H_9, $N(CH_3)_2$.

— k diminue lorsque $Y = Cl$.

L'effet observé correspond à l'augmentation ou à la diminution de la polarisation du groupe C=S.

Relation entre la constante de vitesse k et la constante σ_p de Hammett [5] du substituant Y : le calcul, à partir des données expérimentales, des $\log k/k_0$ de quatre des séries étudiées comprenant cinq groupes Y différents, permet d'obtenir des points sensiblement alignés (*fig.* 3) vérifiant la relation

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho . \sigma_p ,$$

où k_0 = constante de vitesse de thiobenzamides non substitués sur le noyau et substitués par R sur l'azote; k = constante de vitesse de thioamides substitués par Y sur le noyau et par R sur l'azote; ρ = paramètre de la réaction.

Après détermination, par la méthode de corrélation décrite par Snedecor ([6]), des coefficients de corrélation et des écarts-type des mesures, la probabilité pour que les résultats ne soient pas significatifs est comprise entre 1 et 5 %.

Bien que la gamme des substituants Y ne comporte pas de groupe très attracteur, la constante de Hammett et la constante de vitesse de la réaction étudiée apparaissent étroitement liées.

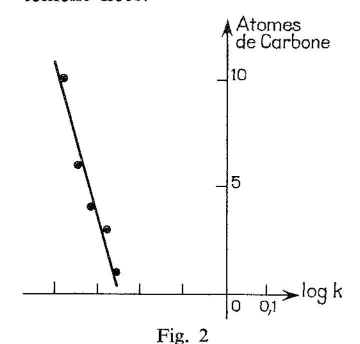


Fig. 2

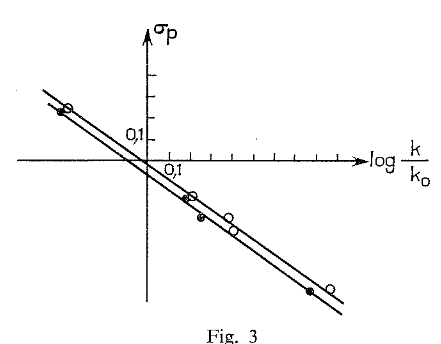


Fig. 3

Fig. 2. — Relation entre log k et le nombre d'atomes de carbone de la chaîne R dans la série $C_6H_5-CS-NHR$.

Fig. 3. — Relation entre σ_p de Hammett et log (k/k_0).
○, $pY-C_6H_4-CS-NH-n\,C_6H_{13}$; ●, $pY-C_6H_4-CS-NH-i\,C_3H_7$

D. *Influence du solvant.* — Les résultats obtenus sans modification des conditions opératoires choisies montrent le rôle joué par la polarité du solvant.

Pour la réaction $C_6H_5-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-NH_2+ICH_3$, les valeurs de k sont :

– 0,04 avec le benzène;

– 0,61 avec l'acétate d'éthyle;

– 2,13 avec l'acétone;

– 18,58 avec le diméthylsulfoxyde.

(*) Séance du 20 décembre 1976.

([1]) R. Roger et D. Neilson, *Chem. Rev.*, 61, 1961, p. 179.
([2]) P. Reynaud, R. C. Moreau et Nguyen Hong Thu, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1968.
([3]) T. Evstigneeff-Gousson, *Thèse Doct. Pharm.*, Paris, 1971.
([4]) P. Loiseau, *Thèse Doct. Pharm.*, Paris, 1974.
([5]) L. Hammett, *Chem. Rev.*, 17, 1935, p. 125.
([6]) G. Snedecor, *Statistical Methods*, Iowa State College Press, 1956.

Laboratoire de Pharmacie chimique,
Faculté des Sciences
pharmaceutiques et biologiques
de Paris-Luxembourg,
4, avenue de l'Observatoire,
75006 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'addition des réactifs de Grignard au butadiène-2.3 ol-1 en présence de sels cuivreux.* Note (*) de **Jean-Georges Duboudin, Bernard Jousseaume** et **Ali Bonakdar**, transmise par M. Raymond Calas.

L'addition d'organomagnésiens aliphatiques ou aryliques sur le butadiène-2.3 ol-1 en présence de quantités catalytiques d'halogénure cuivreux conduit après hydrolyse à l'obtention stéréospécifique d'alcools allyliques.

The addition of alkyl or aryl magnesium halides to 2,3-*butadiene* 1-*ol in the presence of cuprous halides as catalyst leads after hydrolysis to the stereospecific preparation of allylic alcohols.*

Les dérivés alléniques sont en général peu réactifs vis-à-vis des réactifs de Grignard. Cependant, certaines réactions catalysées peuvent avoir des applications intéressantes. Ainsi, les organomagnésiens réagissent avec le méthoxyallène en présence d'un halogénure cuivreux [1] pour conduire à la formation d'alcynes vrais :

$$\underset{}{RMgX} + \underset{\mathbf{1}}{H_2C{=}C{=}CHOCH_3} \xrightarrow[Et_2O]{CuX,\ 20°C} \underset{\mathbf{2}}{RCH_2C{\equiv}CH} + MgXOCH_3$$

Les mêmes auteurs ont par la suite montré [2] que l'action sur ce même composé d'un homocuprate R_2CuMgX ou d'un hétérocuprate magnésien (RCuBr) MgX en solution dans le THF conduit à une espèce métallique, qui par hydrolyse donne un mélange d'éthers vinyliques, ou l'alcyne **2** en présence d'un excès d'organomagnésien :

$$R_2CuMgX \text{ ou } (RCuBr)MgX + \mathbf{1} \longrightarrow \left[RCH_2{-}\underset{CuR(\text{ou } Br)}{C}{=}CH{-}OCH_3\right]MgX$$

$$\xrightarrow{RMgX} \mathbf{2} \qquad \xrightarrow{H^+} E/Z\ RCH_2CH{=}CH{-}OCH_3$$

Il nous a paru intéressant d'étudier la réactivité des organomagnésiens vis-à-vis du butadiène-2.3 ol-1 [3]. Une publication récente [4] montre que cet alcool est alkylé en α après lithiation par le butyllithium, sans qu'il y ait addition :

$$H_2\overset{\gamma}{C}{=}\overset{\beta}{C}{=}\overset{\alpha}{C}H{-}CH_2OH \xrightarrow[2)\ C_3H_7I]{1)\ BuLi} H_2C{=}C{=}C\begin{matrix}CH_2OH\\ C_3H_7\end{matrix}$$

Richey et Szucs [5] ont observé que le chlorure d'allylmagnésium s'additionne, principalement par attaque du carbone β :

$$H_2C{=}C{=}CH{-}CH_2OH \xrightarrow[Et_2O]{CH_2{=}CHCH_2MgCl} \left[H_2C{=}C\begin{matrix}CH_2CH{=}CH_2\\ \underset{MgX}{C}H{-}CH_2OMgX\end{matrix}\right] \longrightarrow H_2C{=}C\begin{matrix}CH_2CH{=}CH_2\\ CH{=}CH_2\end{matrix}$$

Cette réaction n'est cependant pas générale. En effet, nous avons effectivement obtenu en catalysant la réaction par de l'iodure cuivreux, une attaque préférentielle en β avec formation d'un diène pour les magnésiens allyliques et benzyliques, mais par contre, les autres magnésiens aliphatiques ou aryliques s'additionnent en attaquant exclusivement le carbone en γ pour conduire d'une manière stéréospécifique à l'alcool allylique trans **4** (tableau).

$$H_2C{=}C{=}CH{-}CH_2OH \xrightarrow[Et_2O,\ 0-20°C]{RMgX\ CuI\ 5\%} \underset{\mathbf{3}}{(R{-}CH_2)(XMg)C{=}C(H)(CH_2OMgX)} \xrightarrow{H_2O} \underset{\mathbf{4}}{(R{-}CH_2)(H)C{=}C(H)(CH_2OH)}$$

TABLEAU

	Durée de réaction	Alcool **4** récupéré Rdt (%)
R = CH_3	72 H	37
R = nC_4H_9	24 H	59
R = iC_3H_7	4 H	48
R = C_6H_5	24 H	46

Pour l'intermédiaire **3**, la structure cyclique peut également être envisagée ([6]).

$$(R{-}CH_2)C{=}C(H)\ ;\ \text{cycle}\ Mg{-}C{=}C{-}CH_2{-}O{-}Mg$$

Nous avons observé que la formation de l'alcoolate magnésien $CH_2{=}C{=}CHCH_2OMgX$ joue un rôle essentiel dans l'orientation et la stéréospécificité de cette réaction. En bloquant la fonction alcool par un groupe $SiMe_3$, nous avons observé la formation exclusive du diène. Le myrcène a, en particulier, été isolé à partir de la réaction

$$H_2C{=}C{=}CHCH_2OSiMe_3 + (CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_2MgBr \xrightarrow[Et_2O]{5\%\ CuI} \text{myrcène}\quad (\text{Rdt } 30\%)$$

Les bromures de phényl et *n*-octyl magnésium donnent le même type de réaction.

La configuration des dérivés **4** a été établie, soit en mesurant par spectrométrie RMN à 270 Mc ([7]) la constante de couplage entre les deux atomes d'hydrogène vinyliques, soit par voie chimique. En effet, la carbonatation des espèces **3** conduit à la formation de lactones

$$\mathbf{3} \xrightarrow[2)\ H_3O^+]{1)\ CO_2} (R{-}CH_2)C{=}C(H)\ ;\ \text{cycle}\ O{=}C{-}C{=}C{-}CH_2{-}O \qquad R\ (Rdt\%) = nC_4H_9\ (46)\ ;\ iC_3H_7\ (35)$$

Ces réactifs peuvent également être alkylés par le bromure d'allyle, réagir avec l'iode, ou s'additionner aux cétones

R (Rdt %)	
	nC_4H_9 (53)
	iC_3H_7 (31)
	C_6H_5 (37)

R (Rdt %)	
	nC_4H_9 (44)
	iC_3H_7 (36)
	C_6H_5 (33)

$R = iC_3H_7$

$R'R''C=O$	Rdt
$R' = R'' = CH_3$	24
$R' = CH_3, R'' = C_6H_5$	37
$R'R'' = (CH_2)_5$	31

(*) Séance du 3 janvier 1977.

[1] J. Meijer et P. Vermeer, *Recl. Trav. Chim.*, Pays-Bas, 93, 1974, p. 183.

[2] H. Klein, H. Eijsinga, H. Westmijze, J. Meijer et P. Vermeer, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 947.

[3] Préparé selon W. J. Bailey et C. R. Pfeifer, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 1337.

[4] R. Gelin et M. Albrand, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 847.

[5] H. G. Richey et S. S. Szucs, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 3785.

[6] M. Cherest, H. Felkin, C. Frajerman, C. Lion, G. Roussi et G. Swierczewski, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 875.

[7] Ces déterminations ont été effectuées par M. Bernard Clin (Centre de Recherches Paul-Pascal, 33600 Pessac.)

Laboratoire de Chimie organique,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

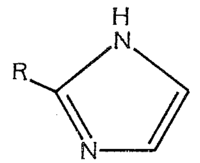
NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

PHYSICOCHIMIE ORGANIQUE. – *Influence de la substitution en 2 sur quelques propriétés physicochimiques des imidazoles.* Note (*) de **Odile Cartier**, **Jean-Pierre Paubel** et **Pierre Nivière**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de quelques propriétés physicochimiques des imidazoles substitués en 2, a permis d'établir une relation entre la substitution et le comportement des atomes d'azote, en milieu aqueux.

Study of some physicochemical properties of 2-substituted imidazoles has allowed us to determine a relationship between substitution and properties of nitrogen atoms in aqueous media.

Les atomes d'azote des imidazoles ne sont pas équivalents, l'un (position 1) de type « pyrrolique » est faiblement acide, l'autre (position 3), de type « pyridinique » est basique ([1]) :



Nous avons étudié les effets d'une substitution en 2 de l'imidazole par des groupements alcoyles et phényle, sur la constante de dissociation et sur la vitesse de formation d'un azoïque.

La constante de dissociation de l'azote « pyridinique » a été déterminée expérimentalement par la méthode potentiométrique de Albert et Serjeant ([2]).

Les résultats obtenus à 25°C pour une force ionique I = 0, (précision de 0,01 à 0,02 unité de pH) figurent dans le tableau I.

TABLEAU I

Dérivé	pK_a expérimentaux	pK_a I = O à 25° C	Réf.
R = H	6,94 ± 0,01	6,953	([3])
méthyle	7,96 ± 0,01	7,85	([3])
éthyle	7,90 ± 0,02	8,00	([4])
propyle	7,89 ± 0,02		
isopropyle	7,80 ± 0,02		
phényle	6,45 ± 0,01	6,39	([4])

L'ion imidazolium étant aromatique, nous avons recherché l'influence du substituant sur la constante de dissociation du pK en appliquant l'équation de Hammett :

$$pK_a = \rho\sigma + pK_{aH} \quad (^1),$$

dans laquelle :

pK_a représente la valeur du pK du composé substitué de l'imidazole; pK_{aH}, la valeur du pK_a de l'imidazole; ρ, la constante de la réaction; σ, la constante de substitution (σ *m*, pour une substitution en méta, σ *p*, pour une substitution en para) ([5]).

Nous avons établi une corrélation entre les valeurs du pK déterminées expérimentalement et les constantes de substitution, en utilisant les constantes σ *m* et σ *p*, on obtient respectivement les équations :

$$pK_a = -11{,}67\,\sigma\,m + 7{,}10 \quad (r = 0{,}976),$$

$$pK_a = -\ 7{,}61\,\sigma\,p + 6{,}74 \quad (r = 0{,}971).$$

La valeur du pK_{aH} déterminé avec σ *m* étant plus proche de la valeur trouvée expérimentalement, il semble possible d'assimiler les effets d'une substitution en 2 de l'imidazole sur la constante de dissociation, à ceux d'une substitution en méta d'un acide aromatique, ce qui est en accord avec les conclusions de Charton ([6]).

Les imidazoles non substitués sur l'atome d'azote de type « pyrrolique » se prêtent à des réactions de copulation, avec le sel de diazonium de l'acide para-sulfanilique ([7]).

Nous avons suivi la formation de l'azoïque en fonction du temps, à pH 13, pour les imidazoles substitués. La concentration du diazoïque, 50 fois supérieure à celle de l'imidazole, est pratiquement constante et on peut admettre qu'il s'agit d'une réaction du premier ordre.

Les constantes de vitesse déterminées à 25°C figurent dans le tableau II.

TABLEAU II

Dérivé	K
R = H	0,259
méthyle	0,070
éthyle	0,127
propyle	0,163
isopropyle	0,073
phényle	0,496

Si on applique la relation de Hammett :

$$K = \rho\sigma + K_H,$$

dans laquelle K représente la constante de vitesse pour le composé substitué; K_H, la constante de vitesse pour l'imidazole; en utilisant les constantes σ *m* et σ *p*, on obtient respectivement les équations :

$$K = 3{,}065\,\sigma\,m + 0{,}316 \quad (r = 0{,}987),$$

$$K = 2{,}382\,\sigma\,p + 0{,}475 \quad (r = 0{,}989).$$

La valeur de K_H déterminée avec σ *m* étant plus proche de la valeur trouvée expérimentalement, il est possible, là encore, d'assimiler les effets d'une substitution en 2 sur l'imidazole à ceux de la substitution en méta d'un aromatique.

(*) Séance du 8 décembre 1976.

(1) M. R. GRIMMETT, *Adv. Heterocycl. Chem*, (12), 1970, p. 103.

(2) A. ALBERT et E. P. SERJEANT, *Ionization Constants of Acids and Bases*, Methuen éd., New York, 1962.

(3) D. D. PERRIN, *Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution*, Butterworths, London, 1965.

(4) A. ALBERT, *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, A. R. KATRIZKY, éd., Academic Press, New York, I, 1963.

(5) J. CLARK et D. D. PERRIN, *Quaterly Reviews*, 18, 1964, p. 295.

(6) M. CHARTON, *J. Org. Chem*, (30), 1965, p. 3346.

(7) PAULY, *Z. Physiol*, (44), 1905, p. 159.

Laboratoire
de Chimie organique thérapeutique,
Faculté de Pharmacie,
37000 *Tours.*

CHIMIE DES SOLIDES. — *Sur les variations du coefficient de pouvoir thermoélectrique du protoxyde de fer en fonction de la pression partielle d'oxygène à haute température.* Note (*) de **Philippe Lafollet** et **Alain Duquesnoy**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs présentent leurs résultats relatifs aux variations isothermes du coefficient de p. t. e. du protoxyde de fer $\alpha_T(x)$ en fonction de la pression partielle d'oxygène. Ils montrent préalablement qu'on ne peut traiter les courbes obtenues par les théories valables pour les semi-conducteurs homogènes. Par contre l'hypothèse assimilant le $Fe_{1-x}O$ à un semi-conducteur dopé par ses propres défauts est satisfaisante.

Ils proposent entre 1 000 et 1 100° C la relation suivante :

$$\alpha_T(x)(\mu V/°) = 86\left(\frac{3}{4}\operatorname{Log} T - \frac{1}{2}\operatorname{Log} x - \frac{4650 . x}{T} + \frac{2115}{T} - 7,74\right)$$

dans laquelle x représente l'écart à la stœchiométrie.

The authors present their results relating to the isotherm variations of the thermoelectric power coefficient of Wustite as a function of the oxygen partial pressure. They have previously proved that one cannot consider the curves obtained by referring to the theories available for homogeneous semi-conductors. Nevertheless the hypothesis assimilating the $Fe_{1-x}O$ *to a semi-conductor doped by its own defects is satisfactory. Between* 1,000 *and* 1,100°C *they propose the following relation*

$$\alpha_T(x) = 86\left(\frac{3}{4}\operatorname{Log} T - \frac{1}{2}\operatorname{Log} x - \frac{4,650 . x}{T} + \frac{2,115}{T} - 7,74\right)$$

in which x stands for the deviation from stoechiometry.

Le coefficient de p. t. e. α_i d'un matériau contenant des porteurs i, de charge q_i et de densité n_i, est défini localement par

$$\mathbf{grad}_r \frac{\bar{\mu}_i}{q_i} = \alpha_i . \mathbf{grad}_r T \qquad \text{avec} \quad \bar{\mu}_i = \text{potentiel électrochimique.}$$

Pour un semi-conducteur intrinsèque, le calcul de μ_i par la théorie des bandes aboutit à

$$\alpha_i = -\frac{k_B}{q_i}\left(\frac{2}{3} + \operatorname{Log}\frac{M_i}{n_i}\right) \qquad \text{avec} \quad M_i = \text{densité effective d'états } [(^1) \text{ à } (^4)];$$

par convention, il est positif ou négatif selon le type p ou n.

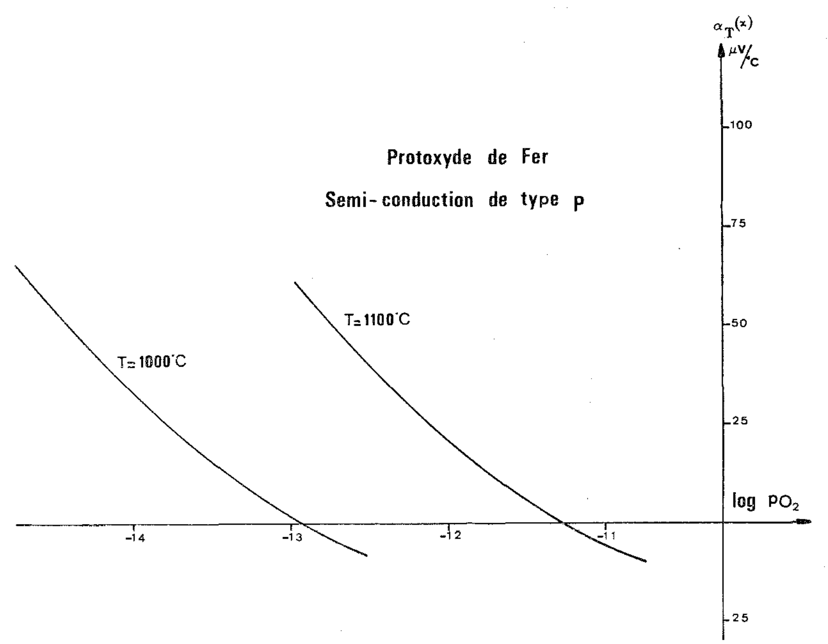
La thermodynamique des défauts ponctuels de Kroger et Vink ([5]) appliquée aux oxydes en équilibre à haute température avec une phase gazeuse de p_{O_2} variable, montre que n_i est proportionnelle à $p_{O_2}^{1/m_i}$ ($m_i > 0$ ou < 0 pour un type p ou n).

Il vient alors

$$\alpha_i = -\frac{2,3\, k_B}{m_i . q_i} . \log_{10} p_{O_2} + \text{Cte.}$$

Dans le cas où il existe plusieurs porteurs indépendants, cette relation se généralise par $\alpha = (1/\sigma)\, \Sigma_i\, \alpha_i . \sigma_i$ où σ représente la conductivité électrique totale, $= \Sigma_i\, \sigma_i$.

L'accord avec l'expérience est satisfaisant dans des domaines à faible non-stœchiométrie comme il l'a été constaté sur des exemples particuliers tels : MnO, présence de défauts *p* (V''_{Mn}) et *n* (Mn_i'') entraînant simultanément un minimum [(6) et (7)] de σ_T et un zéro de α_T à P_{O_2} donnée lors de la transformation $p \leftrightarrow n$ et CeO_2, semi-conducteur essentiellement de type *n* ($Ce_i^{\cdot\cdot}$) [(8), (9)].



Variations du coefficient de p. t. e. $\alpha_T(x)$ du protoxyde de fer, en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre à 1 000 et 1 100°C.

Lorsque la non-stoechiométrie devient plus importante et alors même que les défauts prédominants interdisent de penser à une transformation $p \rightarrow n$, le coefficient de p. t. e. $\alpha_T(p_{O_2})$ diminue fortement et parfois s'annule puis change de signe.

C'est le cas du protoxyde de fer pour lequel nous avons mesuré les variations du p. t. e. en fonction de la pression partielle d'oxygène à haute température.

La réalisation des p_{O_2} par oxygénation ou hydrogénation électrolytique d'un gaz vecteur repose sur l'emploi de sondes semi-conductrices indiquant à tout instant la p_{O_2} réelle dans le tube laboratoire. Le dosage des p_{O_2} est basé sur la connaissance des lois de variations isothermes des résistances électriques des oxydes CoO (type *p*), Nb_2O_5 (type *n*) et TiO_2 (type *n*) [(10), (11), (12)]. La régulation à action proportionnelle des intensités électrolytiques mise au point au laboratoire (13) nous permet de réaliser des p_{O_2} de façon quasi continue et stables dans un domaine de 0,1 à 10^{-16} atm à 1 000°C.

Le coefficient de pouvoir thermoélectrique d'un oxyde non stœchiométrique est mesurable dans l'état stationnaire par $\alpha_{T,k} = \lim_{T \to 0}^{k} \Delta V / \Delta T$ au second ordre près; ΔV et ΔT représentent les différences de potentiel et de température de la chaîne expérimentale Pt-oxyde-Pt, et *k* désigne l'ensemble des variables fixant la pression partielle d'oxygène p_{O_2}.

Le potentiel local V (**r**) est fonction de la composition chimique x (**r**) et de la température T (**r**) et il a été montré que α_T était la résultante de plusieurs termes ([14]) dont un seul est assimilable au coefficient de p. t. e. défini pour les matériaux semi-conducteurs homogènes et sur lequel il est possible d'appliquer les théories classiques. Il s'agit de $\alpha_T(x) = (\partial V/\partial T)_x$ qui est assimilable à $\Delta V/\Delta T$ lorsque ΔT est inférieur à 10°C ([15]).

Nos résultats expérimentaux sont représentés ci-contre dans un diagramme ($\alpha_T(x)$, p_{O_2}) aux températures de 1 000° et 1 100°C. Les courbes isothermes $\alpha_T(x) = f(\log p_{O_2})$ ne peuvent être justifiées en identifiant le protoxyde de fer à un semi-conducteur intrinsèque. Nous avons donc tenté de calculer $\alpha_T(x)$ par la théorie des semi-conducteurs à porteurs localisés qui fait intervenir la probabilité thermodynamique W d'une distribution quelconque des défauts. Pour ces derniers on s'accorde à raisonner sur des associations de défauts (V''_{Fe}, $Fe_i^{\cdot\cdot\cdot}$, V''_{Fe}) notés Fe'_C [([6]), ([17]), ([18])]; sur cette base, Libowitz ([19]) a calculé W en tenant compte de tous les constituants différenciant le cristal non-stœchiométrique du cristal ionique parfait. Nous avons obtenu par cette méthode des résultats en désaccord avec les courbes précédentes.

Sans remettre en cause la nature des défauts Fe'_C nous en avons déduit que l'hypothèse de la localisation des porteurs était à rejeter et avons repris notre étude en assimilant le protoxyde de fer à un semi-conducteur dopé par des défauts Fe'_C. Pour ces matériaux dopés présentant une semi-conduction par bande, on admet classiquement les lois

$$\sigma_{T\,(\Omega^{-1}.\mathrm{cm}^{-1})} \propto x^{1/2} . e^{-\varepsilon/2kT}$$

et

(2) $$\alpha_T(\mu V/^\circ C) = 86\left(\frac{3}{4}\,\mathrm{Log}\,T + \frac{\varepsilon}{2kT} - \frac{1}{2}\,\mathrm{Log}\,x + \mathrm{Cte}\right),$$

où dans le cas présent, x représente la concentration en impuretés acceptrices et ε (eV) la différence d'énergie entre le haut de la bande de valence et le niveau des impuretés Fe'_C.

A l'aide de résultats antérieurs [([20]) à ([23])] relatifs aux variations isothermes de la conductivité électrique et de la non-stœchiométrie en fonction de la pression partielle d'oxygène nous avons pu obtenir $(\varepsilon/2)_x$ en fonction de x, puis $(\varepsilon/2)_\alpha$ en calculant la constante pour la valeur particulière de $(\varepsilon/2)_x$ à $x = 0{,}108$.

Le tableau ci-après résume nos résultats à 1 000°C; il montre la parfaite concordance entre la valeur de $(\varepsilon/2)_\sigma$ et $(\varepsilon/2)_\alpha$ en fonction de x.

x.............	0,0405	0,050	0,060	0,070	0,080	0,090	0,100	0,108	0,110	0,120	0,122
$(\varepsilon/2)_\sigma$ (eV)......	0,169	0,165	0,160	0,156	0,151	0,147	0,142	0,138	0,137	0,133	0,132
$(\varepsilon/2)_Q$ (eV)......	0,165	0,162	0,158	0,154	0,151	0,146	0,142	0,138	0,137	0,133	0,132

Les variations de $\varepsilon/2$ correspondent sensiblement à la droite d'équation $\varepsilon/2 = -0{,}4\,x + 0{,}182$ valable entre 1 000 et 1 100°C. La relation donnant le coefficient de p. t. e. $\alpha_T(x)$ est alors :

$$\alpha_T(x) = 86\left(\frac{3}{4}\,\mathrm{Log}\,T - \frac{1}{2}\,\mathrm{Log}\,x - \frac{4\,650\,x}{T} + \frac{2\,115}{T} - 7{,}74\right);$$

elle vérifie l'ensemble de nos résultats et en particulier $\alpha_{1\,100} = 0$ pour $x = 0{,}1035$.

Cette approche des phénomènes électriques, qui considère l'oxyde comme un cristal parfait dopé par ses propres impuretés, satisfaisante pour le protoxyde de fer, est à envisager dès que les non-stœchiométries sont importantes. C'est le cas de l'oxyde de l'oxyde de manganèse MnO_p, côté Mn_3O_4 et celui du dioxyde d'uranium dont le coefficient de p. t. e. s'annule dans le domaine essentiellement p, voisin de U_3O_8 et pour lequel nous présentons ultérieurement nos résultats.

(*) Séance du 3 janvier 1977.

(1) R. R. Heikes et Ure, *Thermoelectricity*, Interscience, New York, 1961.
(2) T. C. Harman et J. M. Honig, *Thermoelectric and Thermomagnetic Effects and Application*, Mc Graw Hill, 1967.
(3) Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*, Dunod, Paris, 1970.
(4) Calecki et Tavernier, *Introduction aux phénomènes de transport linéaires dans les semi-conducteurs*, Masson, Paris, 1970.
(5) F. A. Kroger et H. T. Vink, *Solid State Physics* in F. Seitz et D. Turnbull, Academic Press, New York, 1966.
(6) J. J. Oehlig, H. le Brusq, A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 421.
(7) H. le Brusq, J. J. Oehlig et F. Marion, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 965.
(8) Y. Wilbert, J. J. Oehlig et A. Duquesnoy, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1960.
(9) Y. Wilbert, J. J. Oehlig et A. Duquesnoy, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 550.
(10) A. Duquesnoy, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2862.
(11) H. le Brusq, J. J. Oehlig, J. P. Delmaire et A. Duquesnoy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3913-3916.
(12) S. Yahia, *Phys. Review*, 130, n° 5, 1963, p. 1711; D. S. Tannhauser, *Solid State Comm.*, 1, 1963, p. 223.
(13) J. J. Oehlig, A. Jamet et A. Duquesnoy, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1021.
(14) J. L. Carpentier, J. J. Oehlig et A. Duquesnoy, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 287.
(15) A. Duquesnoy, J. L. Carpentier et J. J. Oehlig, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1393.
(16) P. Kofstad et A. Z. Hed, *J. Electrochem. Soc.*, 115, 1968, p. 102.
(17) W. L. Roth, *Acta. Cryst.*, 13, 1960, p. 140.
(18) G. G. Libowitz, *Symposium on "Mass Transport in oxides"*, National Bureau of Standards, spécial publication n° 296, Washington D. C. 1968.
(19) G. G. Libowitz, *Defect Complexes and Microdomaines in Non Stoechiometric Oxydes an Analysis of Wustite* $F_{1-\gamma}$-O, N. B. S., 68, L.
(20) I. Bransky et D. S. Tannhauser, *Trans, A.I.M.E.*, 239, 1967, p. 75.
(21) W. J. Hillegas et J. B. Wagner, *Phys. Lett.*, 25 A, 1967 et *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 14, 1969, p. 353.
(22) D. Neuschutz et N. Towhidi, *Archeo, Eisenbühenwesen*, 41, 1970, p. 303.
(23) G. H. Geiger, R. L. Levin et J. B. Wagner, *J. Phys. Chem.*, 27, 1966, p. 947.

Laboratoire des Matériaux semi-conducteurs,
U.E.R. des Sciences exactes et naturelles,
33, *rue Saint-Leu,*
80039, *Amiens Cedex.*

MÉTALLURGIE. — *Hydrogénation du fer en cours d'électrolyse de l'eau injectée dans un mélange de sels fondus, au-dessus de* 100°C. Note (*) de **Abdelfattah Elkholy, Jacques Galland, Pierre Azou** et **Paul Bastien**, Membre de l'Académie.

Une méthode nouvelle pour l'hydrogénation cathodique des métaux a été mise au point. Elle consiste à réaliser une électrolyse au-dessus de 100°C de l'eau injectée dans un mélange de sels fondus contenant des sulfates acides et neutres de sodium et potassium. Les quantités d'hydrogène susceptibles d'être absorbées dans le cas du fer sont alors très supérieure à celles que l'on peut obtenir par électrolyse aqueuse à la température ambiante, les conditions de diffusion et de localisation de l'hydrogène dans le métal dépendant d'une façon importante de la température de travail.

An original method for cathodic hydrogenation of iron and steels has been used. Electrolysis between 200 *and* 330°C *is performed, by injection of water in a bath of molten salts, composed of acidic and neutral sulphates of sodium and potassium. Quantities of hydrogen absorbed by iron are larger than those obtained by electrolysis at room temperature; diffusion and localisation conditions for hydrogen in metals depends essentially upon work temperature.*

Parmi les paramètres expérimentaux les plus importants dont il faut tenir compte quand on étudie la fragilisation du fer et des aciers par l'hydrogène, on doit citer la température, qui modifie notamment les conditions d'absorption, de diffusion et de localisation de l'hydrogène dans le métal. C'est pourquoi nous avons envisagé de changer la technique classique de chargement cathodique en solution acide à température ambiante, en effectuant des électrolyses à température élevée (200 à 300°C) à partir d'eau injectée dans des sels fondus, afin de comparer les quantités d'hydrogène absorbées par le fer dans ces conditions avec les résultats précédemment obtenus dans les conditions traditionnelles ([1]).

L'idée d'utiliser des sels fondus comme électrolyte possédant un certain pouvoir d'hydrogénation, a été envisagée pour le chargement cathodique du fer et des aciers afin de développer l'étude des phénomènes d'hydrogénation des métaux vers des températures plus élevées. Dans ces conditions on peut introduire plus rapidement de plus grandes quantités d'hydrogène, dans de nouveaux états énergétiques, et favoriser sa diffusion notamment dans le cas des structures austénitiques, pour lesquelles le coefficient de diffusion réticulaire à la température ambiante est particulièrement faible (environ 10^{-11} cm^2/s).

CHOIX DE L'ÉLECTROLYTE. — Pour les études d'électrolyse à température élevée, nous avons utilisé comme sels fondus les sulfates acides. La raison pour laquelle nous avons fait ce choix réside dans les propriétés potentielles d'hydrogénation dues à la présence des anions HSO_4^-. Cet anion subit une dissociation en sulfate neutre et proton selon l'équilibre

$$HSO_4^- \rightleftharpoons SO_4^{--} + H^+.$$

Pour avoir un large domaine d'utilisation des sels fondus, nous sommes partis d'un mélange de sulfates acides de sodium et de potassium pour lesquels il existe un eutectique dont le point de fusion n'est que de 125°C ([2]), les températures de fusion étant respectivement $\theta_f = 218$°C pour $KHSO_4$ et $\theta_f = 185{,}7$°C pour $NaHSO_4$.

Le cycle de dissociation d'un tel mélange se traduit par les réactions suivantes :

$$NaHSO_4 \rightarrow Na^+ + HSO_4^-;$$

$$KHSO_4 \rightarrow K^+ + HSO_4^-.$$

Ainsi, nous avons dans le bain les ions Na^+, K^+, HSO_4^-. Les cations Na^+ et K^+ sont pratiquement inertes en ce qui concerne les réactions qui nous intéressent. Les anions HSO_4^- sont acides et basiques : ils sont donc à la fois accepteurs et donneurs de protons, suivant les mécanismes

$$HSO_4^- + H^+ \rightleftharpoons H_2SO_4,$$

$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{--},$$

$$\overline{2\,HSO_4^- \rightleftharpoons H_2SO_4 + SO_4^{--}.}$$

Cet équilibre définit donc les caractéristiques de composition du système. Il est accompagné par un autre équilibre, dû à l'instabilité thermique des ions HSO_4^-, et qui dépend de la température

$$2\,HSO_4^- \rightleftharpoons S_2O_7^{--} + \overset{\nearrow}{H_2O}.$$

L'eau peut se dégager sous forme de vapeur.

Du fait de la déshydratation observée quand la température s'élève, trois bases existent simultanément dans le mélange de sels : HSO_4^-, H_2O, $S_2O_7^{--}$. Celles-ci peuvent *a priori*, fixer un proton et donner H_2SO_4, H_3O^+, $HS_2O_7^-$ (instable).

En définitive, les principales espèces ioniques présentes dans le mélange sont : Na^+, K^+, H_3O^+, HSO_4^-, SO_4^{--}, $S_2O_7^{--}$.

Problèmes électrochimiques. — L'électrolyse de $KHSO_4$ entre deux électrodes de platine conduit aux réactions suivantes ([3]) :

à la cathode :

$$2\,HSO_4^- + 2\,e \rightarrow \overset{\nearrow}{H_2} + 2\,SO_4^{--};$$

à l'anode :

$$2\,HSO_4^- \rightarrow 1/2\,\overset{\nearrow}{O_2} + H_2S_2O_7 + 2\,e,$$

$$H_2S_2O_7 \rightleftharpoons S_2O_7^{--} + 2\,H^+.$$

L'ion H_3O^+ étant un acide faible dans le mélange, sa réduction est plus difficile que celle des ions HSO_4^-. La limitation du domaine d'électro-activité est donc due vraisemblablement à la réduction des ions HSO_4^- selon la réaction

$$HSO_4^- \rightarrow H^+ + SO_4^{--}.$$

Cette réaction serait utilisable pour le chargement cathodique des métaux en hydrogène aux températures élevées. Cette technique serait cependant limitée en température par la déshydratation du bain, et en durée par la consommation des ions HSO_4^-.

Pour résoudre ces problèmes, nous avons cherché à empêcher la déshydratation de l'anion HSO_4^- par injection forcée d'eau, d'où les réactions suivantes :

$$(1) \qquad H_2O+S_2O_7^{--} \rightleftharpoons 2\,HSO_4^-.$$

Mais aussi

$$(2) \qquad H_2O+HSO_4^- \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{--}.$$

En conséquence, en présence d'eau injectée dans le bain de sels fondus, nous aurons les réactions suivantes :

à l'anode :

$$3\,H_2O+3\,HSO_4^- \rightarrow 3\,H_3O^+ + 3\,SO_4^{--},$$

$$H_3O^+ + 3\,SO_4^{--} \rightarrow 3\,HSO_4^- + 1/2\,O_2 + 2\,e,$$

$$3\,H_2O \rightarrow 2\,H_3O^+ + 1/2\,\overset{\nearrow}{O_2} + 2\,e.$$

à la cathode :

$$2\,H_3O^+ + 2\,e \rightarrow \overset{\nearrow}{H_2} + 2\,H_2O.$$

D'où la réaction globale

$$H_2O \rightarrow \overset{\nearrow}{H_2} + 1/2\,\overset{\nearrow}{O_2}.$$

On réalise donc finalement la dissociation de l'eau, en utilisant un électrolyte support. Celui-ci n'est pas constitué par le simple mélange des sels fondus, mais c'est un électrolyte aqueux très concentré, puisque pour avoir un système ioniquement stable avec HSO_4^-, il faut assurer une certaine teneur en eau dans le bain pour obtenir la réaction (1). On décompose ainsi l'eau injectée dans le sel fondu seulement après avoir consommé la quantité d'eau nécessaire pour assurer la production de HSO_4^-.

Les études que nous avons effectuées à partir d'un mélange binaire de sulfates acides de sodium et potassium ont montré que l'acidité du milieu avait une forte influence sur la corrosion des métaux. Nous avons donc été conduits à diminuer l'agressivité du bain en y ajoutant des sulfates neutres de sodium et potassium.

Actuellement nous utilisons un bain dont la composition (en pourcentage pondéral) est la suivante :

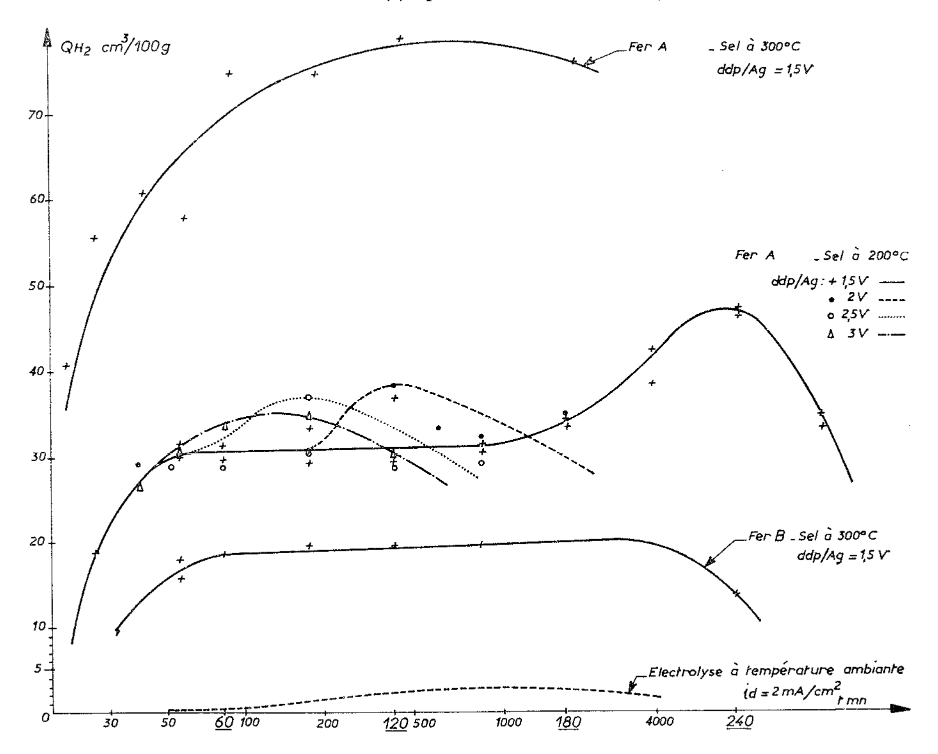
$KHSO_4$,	K_2SO_4,	$NaHSO_4$,	Na_2SO_4.
40 %	13 %	40 %	7 %

Cette addition de sulfates neutres crée un besoin supplémentaire d'eau dans le système pour assurer une concentration suffisante de cations H_3O^+ par rapport aux ions SO_4^{--}, suivant l'équilibre (2). Dans ces conditions, le mélange de sulfates acides et neutres possède des caractéristiques potentielles d'hydrogénation plus importantes que le mélange de sulfates acides seuls, à cause de la plus forte concentration en eau.

APPLICATION A L'ABSORPTION DE L'HYDROGÈNE PAR LE FER EN COURS D'ÉLECTROLYSE. — Nous avons utilisé deux nuances A et B de fer commercialement pur, à l'état recuit (1 h à 925°C) de dimensions de grain voisines que nous avons soumis à l'électrolyse dans ces conditions. Nous avons ainsi étudié la variation de la quantité d'hydrogène introduite

dans le métal en fonction de la durée de chargement, du potentiel cathodique, et de la température d'électrolyse.

Pour cela nous avons utilisé une méthode potentiostatique avec quatre valeurs différentes du potentiel cathodique : 1,5; 2; 2,5; 3 V par rapport à une électrode indicatrice à l'argent. L'anode est en platine. La détermination de la quantité d'hydrogène absorbé par le métal a été faite par dégazage sous vide (10^{-4} Torr), à 600°C pendant 30 mn. Les résultats sont rassemblés sur les courbes de la figure où nous avons également porté, à titre de référence, nos résultats ([4]), précédemment obtenus, sur des aciers doux de



structure voisine de celle des alliages étudiés ici, par la technique classique de chargement cathodique à la température ambiante (sans utilisation de poisons).

Ces résultats montrent que, pour des conditions de chargement identiques, le fer A absorbe beaucoup plus d'hydrogène que le fer B. Cela doit provenir de l'influence des diverses impuretés présentes dans les deux métaux, notamment le carbone, dont la concentration est 2,5 fois plus élevée dans le métal A ($c = 0{,}015\,\%$) que dans le métal B ($c = 0{,}006\,\%$). Nous observons également une diminution de la quantité d'hydrogène absorbée après les plus longues durées d'électrolyse, ce qui traduit un phénomène de rétrodiffusion déjà précédemment décrit ([5]). Une différence de potentiel de 1,5 V/Ag est favorable pour le chargement en hydrogène car la quantité introduite est sensiblement indépendante de la durée de chargement, si celle-ci est comprise entre 1 et 3 h.

Les quantités d'hydrogène obtenues sont toujours très notablement supérieures à celles mise en cause pour les techniques classiques avec des durées de chargement beaucoup

plus longues. Il ne se manifeste pas pour autant un phénomène superficiel de cloquage du métal. Pour donner un ordre de grandeur, on peut dire qu'on introduit dix fois plus d'hydrogène à 200°C (30 cm^3/100 g au lieu de 3 cm^3/100 g) pour des durées 20 fois plus courtes (1 h au lieu de 20 h).

Quand on augmente la température d'électrolyse de 200 à 300°C, la teneur en hydrogène du métal est environ doublée. Ceci montre l'importance capitale du paramètre température sur les possibilités d'absorption de l'hydrogène par le fer.

CONCLUSION. — A l'aide de cette méthode nouvelle d'hydrogénation cathodique des métaux utilisant l'eau injectée dans un mélange de sels fondus à base de sulfates, nous avons pu obtenir pour le fer de très fortes concentrations en hydrogène dans le métal, ce qui peut déterminer de nouvelles conditions de fragilisation par l'hydrogène du fer et des aciers, de structure c. c. ou c. f. c.

(*) Séance du 24 janvier 1977.

(1) J. GALLAND, P. AZOU et P. BASTIEN, *Mem. Sc. Rev. Metal*, 63, 1966, p. 1017.
(2) LE BER, *Thèse de 3e cycle de chimie*, Paris, 1965.
(3) S. TAJIMA, M. SODA, T. MORI et N. BABA, *Electrochem. Acta*, 1, 1969, p. 205.
(4) J. GALLAND, *Thèse Doct. Sc.*, Paris, n° AO 2487, 1968, p. 32.
(5) J. GALLAND, P. AZOU et P. BASTIEN, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 548.

Laboratoire de Corrosion,
École centrale des Arts et Manufactures,
92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude du mécanisme de la formation de phosphates d'énols à partir de halogéno-2 t-butyl-4 cyclohexanones et de trialcoylphosphites.* Note (*) de

Émile M. Gaydou, Paule Petrino et **Gilbert Peiffer**, présentée par M. Georges Champetier.

La réactivité des trialcoylphosphites vis-à-vis des halogéno-2 *t*-butyl-4 cyclohexanones conduisant à la formation quantitative du phosphate d'énol correspondant, montre que l'attaque du phosphite s'effectue essentiellement sur la face axiale du carbonyle, des *trans* halogéno-2 *t*-butyl-4 cyclohexanones.

The yield of enol phosphate obtained by reaction of trialcoylphosphites on halogeno-2 t-butyl-4 cyclohexanones being stoechiometric, shows that the phosphite attack occurs mainly on the axial side of the trans halogeno-2 t-butyl-4 cyclohexanones carbonyle.

L'action d'un trialcoylphosphite sur un composé carbonylé α-halogéné, conduit généralement à la formation d'un mélange de phosphate d'énol (réaction de Perkow) et de β-cétophosphonate (réaction de Arbuzov) [1] :

Fig. 1

Il est maintenant admis que, dans la plupart des cas, la formation de phosphate d'énol résulte d'une attaque du phosphite sur le carbone du carbonyle [(2) à (6)], bien que, lorsque le composé carbonylé est fortement encombré, l'attaque du phosphite peut avoir lieu sur l'atome d'halogène (7).

TABLEAU I

Propriétés physiques et spectroscopiques de

R	E (°C) (mm Hg)	n_D^{21}	Analyse	RMN (δ×10⁶) R	CH₃	H_a	Infrarouge (cm⁻¹) $\nu_{C=C}$	$\nu_{P=O}$
CH_3	$110_{(0,4)}$	1,467 1	$C_{12}H_{23}O_4P$	3,75; J_{PH} = 11,5 Hz	0,90	5,35	1 680	1 280
CH_3CH_2 (c, b)	$132_{(0,5)}$	1,462 1	$C_{14}H_{27}O_4P$	b : 4,05; c : 1,32	0,90	5,36	1 685	1 270
$(CH_3)_2CH$ (c, b)	$130_{(0,2)}$	1,452 1	$C_{16}H_{31}O_4P$	b : 4,55; c : 1,30	0,90	5,35	1 685	1 270

Les études cinétiques ainsi que la stéréosélectivité de la réaction de Perkow [(6), (7), (8)] n'ayant été effectuées que sur des cétones α-halogénées faisant intervenir plusieurs conformères, il était difficile de conclure sur les différentes possibilités d'attaque du phosphite sur le carbone du carbonyle.

Nous avons donc comparé la réactivité de trois phosphites $(RO)_3P$ (avec R = Me, Et, *i* Pr) vis-à-vis de l'α-chlorocyclohexanone **1**, et de quatre halogéno-2 *t*-butyl-4 cyclohexanones de conformation bien définie (9), (10) :

X = Cl : **2t**
X = Br : **3t**

X = Cl : **2c**
X = Br : **3c**

Fig. 2

L'étude a été effectuée dans le benzène à 50°C à des concentrations de 1 mol.l^{-1} en phosphite et en cétone. Nous avons constaté que les produits de la réaction étaient uniquement ceux résultant de la réaction de Perkow, que l'halogène soit un atome de chlore ou de brome. Ce phénomène avait déjà été observé dans le cas des α-halogénocyclohexanones (4). Les constantes physiques et les propriétés des phosphates d'énols ainsi obtenus sont rassemblées dans le tableau I.

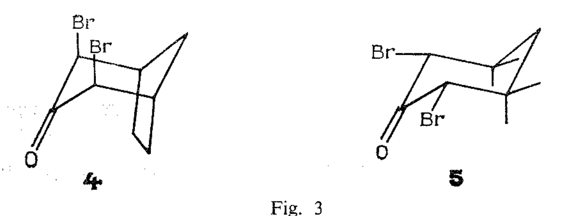


Fig. 3

Les réactions de compétitions entre l'α-chlorocyclohexanone **1** et les halogéno-2 *t*-butyl-4 cyclohexanones **2** *t*, **2** *c*, **3** *t* et **3** *c* pour un phosphite donné ont été étudiées par chromatographie en phase gazeuse [(6), (11)]. Les pourcentages de formation des deux produits nous ont permis de calculer le rapport des constantes de vitesse *k* Y/*k* **1**. Ces résultats sont regroupés dans le tableau II. On peut remarquer que la réactivité des halogéno-2 *t*-butyl-4 cyclohexanones **2** *t* et **3** *t*, où l'halogène est en position axiale, est très supérieure à la réactivité de **2** *c* et **3** *c* (halogène en position équatoriale), même si l'on suppose qu'il se produit une épimérisation partielle de ces cétones dans le milieu réactionnel.

Par ailleurs, nous avons étudié la réactivité du triméthylphosphite sur la dibromo-2.4 bicyclo [3.2.1] octanone-3 diaxiale **4** et la dibromo-2.6 tétraméthyl-3.3.5.5 cyclohexanone diéquatoriale **5** (12). Nous n'avons pu mettre en évidence la formation de phosphate d'énol, en utilisant les mêmes conditions expérimentales.

Il est possible d'envisager 4 processus d'attaque du phosphite sur les halogéno-2 *t*-butyl-4 cyclohexanones, si l'on suppose une réaction d'élimination syn ou antipériplanaire dans l'état de transition (*fig.* 2). La réactivité des cétones **4** et **5** (*fig.* 3) vis-à-vis du borohydrure de sodium montre que l'attaque s'effectue sur la face axiale du carbonyle dans le

TABLEAU II

Détermination du rapport des constantes de vitesse k Y/k **1** *dans le cas de réaction de compétition entre les halogéno-2 t-butyl-4 cyclohexanones et l'α-chlorocyclohexanone* **1** *sur les trialcoylphosphites*

$(RO)_3P$ + **Y** + **1** → (kY) $(RO)_2P(O)$–O–(t-butylcyclohexényle) ; (k1) $(RO)_2P(O)$–O–(cyclohexényle) + RX + RCl

k Y/*k* **1**..... Y	R = CH_3	R = CH_3CH_2	R = $(CH_3)_2CH$
2 *t*............	2,8	2,7	2,8
3 *t*............	3,8	3,7	3,5
2 *c*............	0,5	0,6	0,5
3 *c*............	0,4	0,5	0,5

cas de **4** et sur la face équatoriale du carbonyle dans le cas **5** ([13]). Nous avons montré précédemment ([4]) que la réactivité des phosphites vis-à-vis des α-chlorocétones est à rapprocher de celle du borohydrure de sodium, mais que le facteur stérique est très important. L'absence de réactivité du triméthylphosphite vis-à-vis de **5** confirme la faible réactivité des cétones **2** *c* et **3** *c*; par voie de conséquence, l'attaque du phosphite suivant les processus 3 ou 4 sera défavorisée (*fig.* 2). L'absence de réactivité du triméthylphosphite vis-à-vis de **4** peut s'expliquer par le fait que l'approche par la face axiale du carbonyle est empêchée compte tenu du volume du phosphite. Il semble donc logique de supposer que dans le cas des halogéno-2 *t*-butyl-4 cyclohexanones, l'attaque des phosphites s'effectue essentiellement suivant le processus 2 (*fig.* 2), c'est-à-dire par la face axiale du carbonyle de la cétone comportant l'halogène en position axiale.

(*) Séance du 20 décembre 1976.

([1]) F. W. LICHTENTHALER, *Chem. Rev.*, 61, 1961, p. 607.
([2]) A. ARCORIA et S. FISICHELLA, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 3347.
([3]) I. J. BOROWITZ, S. FIRSTENBERG, G. B. BOROWITZ et D. SCHUESSLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 1623.
([4]) E. M. GAYDOU, G. BUONO et R. FREZE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 2284.
([5]) J. KONECNY, R. DOUSSE et J. ROSALES, *Helv. Chim. Acta*, 55, 1972, p. 3048.
([6]) E. M. GAYDOU et J. P. BIANCHINI, *Can. J. Chem.* (sous presse).
([7]) I. J. BOROWITZ et R. K. CROUCH, *Phosphorus*, 2, 1973, p. 209.
([8]) E. M. GAYDOU, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 4473.
([9]) N. L. ALLINGER, J. ALLINGER, L. A. FREIBERG, R. F. CZAJA et N. L. LEBEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5876.
([10]) P. MOREAU, A. CASADEVALL et E. CASADEVALL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2013.
([11]) E. M. GAYDOU et J. P. BIANCHINI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 2643.
([12]) Les composés 4 et 5 nous ont été gracieusement offerts par M. J. P. Zahra.
([13]) J. P. ZAHRA, *Thèse*, Marseille, n° C.N.R.S. AO 8431, 1973.

Établissement d'Enseignement supérieur des Sciences agronomiques, Université de Madagascar, B.P. n° 175, *Tananarive, République Malgache;*

Institut Universitaire de Technologie, rue des Géraniums, 13337 *Marseille Cedex* 3.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'analogues sulfurés ou oxygénés de l'octahydro*-6.7.8.12.13.14.16.17 *oxo*-12 15*H-cyclopenta* [*a*] *phénanthrène et de certains de leurs dérivés méthylés.* Note (*) de **Georges Jacob** et **Denise Cagniant**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont effectué la synthèse d'analogues sulfurés ou oxygénés de l'octahydro-6.7.8.12.13.14.16.17 oxo-12 15*H*-cyclopenta [*a*] phénanthrène et de certains de leurs dérivés méthylés au moyen de la méthode de Robinson et Slater, par condensation de thiénocyclohexénone et de furocyclohexénone avec la méthyl Δ_1-cyclopenténylcétone.

Starting from thienocyclohexenone (or furocyclohexenone) and methyl, cyclopentenyketone, sulfur (or oxygen) analogues of 6,7,8,12,13,14,16,17-*octahydro* 12-*oxo* 15 *H cyclopenta* [*a*] *phenanthrene and some methylated derivatives are obtained according to Robinson and Skater's method. Spectroscopic data* (ultraviolet, infrared, RMN) *are given.*

Nous avons déjà décrit ([1]) la synthèse de l'octahydro-5.5 *a*.6.7.8 *a*.8 *b*.9.10 oxo-5 8 H cyclopenta-[6.7] naphto [2.1-*b*] thiophène ([1]) en utilisant la méthode générale de Rapson et Robinson ([2]) et D. Cagniant ([3]).

I X=S $R_1 = R_2$ $R_3 = H$
II X=S $R_1 = R_3$ H $R_2 = CH_3$
III X=O $R_1 = R_2 = R_3 = H$
IV X=O $R_1 = CH_3$ $R_2 = R_3 = H$
V X=O $R_1 = R_3 = CH_3$ $R_2 = H$
VI X=O $R_1 = R_3 = H$ $R_2 = CH_3$

VII R=H
VIII $R = CH_3$

Nous avons appliqué la même méthode à différentes thiénocyclohexénones et furocyclohexénones. Alors que les rendements sont de l'ordre de 30 % en série thiophénique, ils ne sont que de 10 % et moins en série furannique. Nous avons pu les élever dans ce dernier cas à environ 40 % en remplaçant l'amidure de sodium (dans l'éther anhydre) par un amidure de lithium [en milieu HMPT ([4])] comme agent de condensation.

Les cétones obtenues se présentent toutes sous la forme conjuguée.

Certaines de ces cétones [I ([1]), II, III, IV, VI] ont été réduites par $LiAlH_4$, et déshydrogénées sans isoler l'alcool ni le composé éthylénique intermédiaires. Nous avons

ainsi obtenu des carbures aromatiques sulfurés et oxygénés analogues au dihydro-16.17 15*H* cyclopenta [a] phénanthrène.

R2
R1
X
R3

X X = S $R_1=R_3=H$ $R_2=CH_3$
XI X = O $R_1=R_2=R_3=H$
XII X = O $R_1=CH_3$ $R_2=R_3=H$
XIII X = O $R_1=R_3=H$ $R_2=CH_3$

Description des composés obtenus

Produit	Aspect (°C)	Ultraviolet $\lambda_{max}^{(a)}$ (nm) (log ε)	Infrarouge (cm^{-1})	RMN $\delta.10^{-6}$ Aromatiques	Éthyléniques	Aliphatiques
(II)......	Cristaux	295	$\nu_{C=O}$ 1 665	H_2 7,08 (d)		H_{10} 3,05 (m)
	Inc ([a])	(4,32)	730	H_3 7,35 (d)		
	150-151			J = 5,5 Hz		
(III).....	Cristaux	304	$\nu_{C=O}$ 1 655	H_2 6,62 (d)		
	Inc ([a])	(4,25)	736	–	H_4 6,20 (s)	H_{10} 2,95 (m)
	178		702	H_3 7,48 (d)		
				J = 1,6 Hz		
(IV)......	Cristaux	316	$\nu_{C=O}$ 1 665	H_3 66,25 (s)	H_4 6,15 (s)	H_{10} 3 (m)
	Inc ([a])	(4,28)	795			$-CH_3$ en 2
	202					2,45 (s)
(V)......	Cristaux	315	$\nu_{C=O}$ 1 670	H_3 6 (s)	H_4 5,75 (s)	H_{10} 2,6 (m)
	Inc ([a])	(4,22)	790			$-CH_3$ en 2
	150		748			2,35 (s)
						$-CH_3$ en 9
						1,40 (d)
(VI)......	Cristaux	305	$\nu_{C=O}$ 1 665	H_2 6,40 (d)		H_{10} 3,75 (m)
	Inc ([a])	(4,14)	735	H_3 6,95 (d)		$-CH_3$ en 4
	156		707	J = 1,6 Hz		1,95 (s)
(VII).....	Cristaux	325	$\nu_{C=O}$ 1 667	H_1 7,30 (d)	H_4 6,32 (d)	H_{10} 2,7 (m)
	Inc ([a])	(4,29)	719	H_2 6,85 (d)		
	207-208		683	J = 6 Hz		
(VIII)....	Cristaux	326	$\nu_{C=O}$ 1 665	H_1 7,40 (d)	H_4 6,32 (s)	H_{10} 2,7 (m)
	Inc ([a])	(4,29)	718	H_2 6,95 (d)		$-CH_3$ en 9
	163		695	J = 6 Hz		1,35 (d)
(IX).....	Cristaux	304	$\nu_{C=O}$ 1 665		H_4 6,20 (s)	$-CH_3$ en 1
	Inc ([a])	(4,12)				2,29 (s)
	196-197					$-CH_3$ en 3
						2,60 (s)
(X)......	Cristaux	236 (4,53)	γ_{CH} 871	H_2 7,41 (d)		$-CH_3$ en 4
	Inc ([a])	246 (4,49)	810	H_3 8,20 (d)		2,95 (s)
	97	256 (4,43)	710	J = 5,5 Hz		H_6 H_8 3,2 (m)
		267 (4,24)	703	H_5 7,20 (s)		
		302 (4,03)		H_9 7,60 (d)		
		311 (4,04)		J = 9 Hz		
		327 (3,46)		H_{10} 7,82 (d)		
		337 (3,13)				
		343 (3,44)				

Produit	Aspect (°C)	Ultraviolet $\lambda_{max}^{(a)}$ (nm) (log ε)	Infrarouge (cm^{-1})	RMN δ.10^{-6} Aromatiques	Éthyléniques	Aliphatiques
(XI).....	Cristaux	233 (4,66)	γ_{CH} 800	H_2 6,91 (d)		H_6 H_8 3,1 (m)
	Inc ([a])	241 (4,58)	771	H_3 7,42 (d)		H_7 2,2 (m)
	93	284 (3,94)	734	J = 1,7 Hz		
		295 (3,94)		H_4 7,65 (d)		
		315 (3,55)		H_5 7,15 (d)		
		321 (3,70)		J = 10 Hz		
		329 (3,75)		$H_{9,10}$ 7,35 (s)		
		336 (3,84)				
(XII).....	Cristaux	235 (3,71)	γ_{CH} 800	H_3 6,90 (s)		$-CH_3$ en 2
	Inc ([a])	245 (3,58)	760	H_4 8,00 (d)		2,55 (s)
	132	288 (3,03)		H_5 7,53 (d)		H_6 H_8 3,30 (m)
		300 (3,05)		J = 10 Hz		H_7 2,38 (m)
		323 (2,97)		$H_{9,10}$ 7,70 (s)		
		332 (2,95)				
		338 (3,13)				
(XIII)....	Cristaux	340 (3,99)	γ_{CH} 865	H_2 7,22 (d)		$-CH_3$ en 4
	Inc ([a])	333 (3,58)	805	H_3 7,58 (d)		2,78 (s)
	74	325 (3,83)	734	J = 1,8 Hz		H_6 H_8 3,10 (m)
		312 (3,53)		H_5 7,10 (s)		H_7 2,25 (m)
		300 (3,91)		H_9 H_{10} 7,50 (s)		
		288 (3,86)				
		278 (3,76)				
		244 (4,74)				
		237 (4,68)				

([a]) éthanol.

(*) Séance du 3 janvier 1977.

(1) G. Jacob et P. Cagniant, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 194.
(2) W. S. Rapson et R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 1285.
(3) D. Cagniant, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4674 et 5590.
(4) H. Normant et T. Cuvigny, *Organo. Métall. Chem. Syn.*, 1, 1971, p. 223-235.

Laboratoire de chimie organique,
Université de Metz,
Faculté des Sciences,
Ile du Saulcy,
57000 *Metz.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle voie d'accès aux dérivés de l'ellipticine et analogues*. Note (*) de **Dominique Rousselle, Jacques Gilbert** et **Claude Viel**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les auteurs rapportent dans cette Note une nouvelle voie d'accès aux 6 H-pyrido [4.3-*b*] carbazoles, réalisant la fusion des synthèses de Borsche d'obtention des carbazoles et de Cranwell-Saxton de préparation de l'ellipticine. Les 7 H-pyrido [3.4-*c*] carbazoles peuvent également être obtenus.

An improved synthesis of 6 H-*pyrido* [4,3-*b*] *carbazoles is described combining the carbazol synthesis of Borsche and the Cranwell-Saxton preparation of ellipticine. This also leads to* 7 H-*pyrido* [3,4-*c*] *carbazoles.*

Parmi les alcaloïdes du groupe des pyridocarbazoles, l'ellipticine **1**, l'olivacine **2** et certains de leurs dérivés comme l'hydroxy-9 ellipticine **3** possèdent d'intéressantes propriétés antitumorales [(1) à (6)] qui sont vraisemblablement en relation avec l'intercalation aisée de la structure polyhétérocyclique plane de ces molécules entre les plateaux de paires de bases des acides désoxyribonucléiques [(7), (8)].

1 : $R = R^3 = H$; $R^1 = R^2 = CH_3$
2 : $R = R^1 = H$; $R^2 = R^3 = CH_3$
3 : $R = OH$; $R^1 = R^2 = CH_3$; $R^3 = H$

A notre connaissance, toutes les synthèses actuellement décrites pour l'obtention des pyridocarbazoles substitués sur l'homocycle indolique font appel à des méthodes d'annelation successives, soit à partir d'un indole, soit à partir d'une pyridine ou d'une pipéridine.

Nous avons pensé qu'une voie générale d'accès à tous ces dérivés pouvait être commodément réalisée au départ de cyclohexanones convenablement substituées.

Cette voie de synthèse, réalisant la fusion des méthodes de Borsche et Drechsel [(9), (10)] d'obtention des carbazoles et de Cranwell et Saxton (11) de synthèse de l'ellipticine, présente le double avantage de la commodité d'accès des matières premières et d'une aromatisation effectuée dès la seconde étape.

En premier lieu, les dérivés méthoxylés en position 9 ont retenu notre attention.

1. (Diéthoxy-2.2 éthyl iminométhyl)-3 méthoxy-6 carbazoles, (tableau I). — La condensation et cyclisation de Borsche [(9), (10)] appliquée au chlorhydrate de *para*-méthoxyphénylhydrazine et aux méthyl-2- et diméthyl-2.5-cyclohexanones, et réalisée en milieu éthanol chlorhydrique vers 70°, conduit aux tétrahydrocarbazoles **4** *a* et aux indolénines **4** *b* (pour $R^1 = H$ et $R^2 = CH_3$, **4** *a* : $F_K = 116°$, $É_{0,02} = 160\text{-}163°$, Rdt 67 %; **4** *b* : $É_{0,04} = 122\text{-}125°$, Rdt 15 %; pour $R^1 = R^2 = CH_3$, **4** *a* : $É_{0,02} = 126\text{-}132°$, Rdt 57 %; **4** *b* : $É_{0,02} = 140\text{-}146°$, Rdt 10 %). Les tétrahydrocarbazoles **4** *a* peuvent encore être obtenus par réaction de Borsche entre la méthoxy-4 cyclohexanone et l'aniline méthylée adéquate. L'aromatisation des tétrahydrocarbazoles **4** *a* est réalisée par le chloranile au reflux du tétrahydrofuranne. On obtient ainsi les carbazoles **5** [pour $R^1 = H$ et $R^2 = CH_3$, $F_M = 169\text{-}170°$ (CH_3OH), Rdt 78 %; pour $R^1 = R^2 = CH_3$, $F_M = 137°$ (isopropanol-eau 50/50), (3), F = 137°, Rdt 73 %].

Pour la suite des opérations, nous avons adopté la méthode de Cranwell et Saxton ([11]), modifiée par Dalton [([3]), ([12])] et Guthrie ([13]).

La formylation des carbazoles **5** a été effectuée par réaction de Vilsmeier-Haack ([14]), selon ([3]), en utilisant le complexe oxychlorure de phosphore/N-méthylformanilide, et a conduit aux formyl-3 carbazoles **6** [pour $R^1 = H$ et $R^2 = CH_3$, $F_T = 191\text{-}192°$ (CH_3CO_2H), Rdt 62 %; pour $R^1 = R^2 = CH_3$, $F_K = 206°$ (C_6H_6), ([3]), F = 206°, Rdt 68 %].

TABLEAU I

Les azométhines **7** sont obtenues avec un rendement quantitatif par condensation des formylcarbazoles **6** avec l'acétal diéthylique de l'aminoacétaldéhyde, l'eau formée dans la réaction étant éliminée par distillation azéotropique avec du toluène anhydre ([15]).

2. PYRIDOCARBAZOLES (tableau II). — La réduction de l'azométhine **7**, suivie de la tosylation de l'amine obtenue et de la cyclisation du dérivé tosylé par l'acide chlorhydrique 6 N en solution dioxannique, conduit aux pyridocarbazoles **8** ([13]). La synthèse de la méthoxy-9 ellipticine par cette voie ayant été décrite [([3]), ([13])], et les caractéristiques de l'azométhine correspondante que nous avons obtenue étant identiques à celles indiquées dans la littérature (F = 109°) (C_6H_6), [([3]), F = 110-111°], nous n'avons pas, dans le cadre de cette Note, poursuivi notre travail sur ce dérivé. Le rendement global en azométhine **7** ($R^1 = R^2 = CH_3$) est de 29 %.

Le tosylate du carbazole aminé issu de **7**, R^1 = H et $R^2 = CH_3$ [F = 149° (isopropanol), Rdt 85 % par rapport à **7**] est cyclisé comme indiqué ci-dessus et conduit à un mélange des pyrido [4.3-*b*] et [3.4-*c*] carbazoles avec un rendement global de 70 %. Une petite quantité de **10** a été isolé par recristallisation du mélange réactionnel brut dans le méthanol dilué; F = 243°, ([16]), F = 245°; la RMN et la masse sont en accord avec cette structure.

TABLEAU II

7 ($R^1 = R^2 = CH_3$) → **8**

7 ($R^2 = CH_3$; R^1 = H) → **9** + **10**

La chromatographie liquide sous pression ([17]) *seule* nous a permis de doser le mélange des deux pyridocarbazoles isomères présents (50 % de **10** et 20 % de **9**), et nous a montré par ailleurs que leur séparation quantitative est possible par cette voie. Ce résultat est en bon accord avec les proportions déterminées par RMN (dosage effectué sur le méthyle, le méthoxyle et l'hydrogène de l'azote indolique). Le rendement global de la réaction s'élève à 14 % pour l'isomère **10** et à 5,6 % pour l'isomère **9**.

De ce fait, nous avons une voie d'accès aux 7 H-pyrido [3.4-*c*] carbazoles méthylés en position 6, qui pourraient être également des agents d'intercalation comme leurs analogues non méthylés ([18]).

Par alcoylation des azométhines **7** par les réactifs de Grignard et cyclisation subséquente ([19]), on peut accéder de même aux dérivés de l'olivacine. De même, il est possible de préparer certains 6H-pyrido [4.3-*b*] carbazoles substitués en position 4 par application de la réaction de Bobbitt ([20]), selon la généralisation que nous en avons faite ([19]).

Tous les composés décrits dans cette Note ont donné des analyses élémentaires correctes, et ont fourni des spectres infrarouges, RMN et de masse en accord avec les structures.

(*) Séance du 20 décembre 1976.

(1) K. Jewers, A. H. Manchanda et H. M. Rose in *Progress in Medicinal Chemistry*, Butterworths, Londres, 9, 1972, p. 1-63.

(2) S. Goodwin, A. F. Smith et E. C. Morning, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1903.

(3) L. K. Dalton, S. Demerac, B. C. Elmes, J. W. Loder, J. M. Swan et T. Teitei, *Aust. J. Chem.*, 20, 1967, p. 2715.

(4) G. Mathé, M. Hayat, F. de Vassal, L. Schwarzenberg, M. Schneider, J. R. Schlumberger, C. Jasmin et C. Rosenfeld, *Rev. europ. Etud. clin. biol.*, 15, 1970, p. 541.

(5) M. Hayat, G. Mathé, M.-M. Janot, P. Potier, Nguyen-Dat-Xuong, A. Cavé, T. Sévenet, C. Kan-Fan, J. Poisson, J. Miet, J. le Men, F. le Goffic, A. Gouyette, A. Ahond, L. K. Dalton et T. A. Connors, *Biomedicine*, 21, 1974, p. 101.

(6) J. B. le Pecq, C. Gosse, Nguyen-Dat-Xuong et C. Paoletti, *Comptes rendus*, 281, série D, 1975, p. 1365.

(7) J. B. le Pecq, C. Gosse, Nguyen-Dat-Xuong et C. Paoletti, *Comptes rendus*, 277, série D, 1973, p. 2289.

(8) J. B. le Pecq, Nguyen-Dat-Xuong, C. Gosse et C. Paoletti, *Proc. Natl. Acad. Sc.*, U.S.A., 71, 1974, p. 5078.

(9) N. Campbell et B. M. Barclay, *Chem. Rev.*, 40, 1947, p. 361.

(10) B. Robinson, *Chem. Rev.*, 63, 1963, p. 373.

(11) P. A. Cranwell et J. E. Saxton, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 3482.

(12) L. K. Dalton, S. Demerac et T. Teitei, *Aust. J. Chem.*, 22, 1969, p. 185.

(13) R. W. Guthrie, A. Brossi, F. A. Mennona, J. G. Mullin, R. W. Kierstead et E. Grunberg, *J. Med. Chem.*, 18, 1975, p. 755.

(14) G. Hazebroucq, *Ann. pharm. fr.*, 24, 1966, p. 793.

(15) P. Bouvier, D. Branceni, M. Prouteau, E. Prudhommeaux et C. Viel, *Eur. J. Med. Chem.*, 11, 1976, p. 271.

(16) A. Gouyette, *Les ellipticines : synthèse et étude pharmacologique* (*Thèse de Doctorat ès-Sciences*, Paris, 27 janvier 1975, dactyl., 114 p.; n° d'enregistrement au C.N.R.S. : AO 10843).

(17) Séparation réalisée sur appareil "Waters-Associates" type ALC-GPC 244 U, avec colonne μ Porasil; l'éluant étant le chloroforme contenant 0,5 % de triéthylamine.

(18) D. Pelaprat, R. Oberlin, B. P. Roques et J. B. le Pecq, *Comptes rendus*, 283, série D, 1976, p. 1109.

(19) P. Lejay et C. Viel, *Ann. Chim.* (sous presse).

(20) J. M. Bobbitt, D. P. Winter et J. M. Kiely, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 2459.

Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée,
2 à 8, *rue Henry-Dunant,*
94320 *Thiais.*

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLES DU TOME 284

JANVIER-FÉVRIER 1977

SÉRIE C. — SCIENCES CHIMIQUES

I. – PARTIE SCIENTIFIQUE

Pages

CHIMIE PHYSIQUE

Chimie physique

Étude par spectrométrie infrarouge des groupements hydroxyle dans des hydroxydes mixtes nickel-zinc, par *Marouan Houalla, Vincent Perrichon* et *Pierre Turlier*........ 1

Diagramme de phase du 4.4′-di-*n*-octadécyloxy-azoxybenzène, par *Maya Dvolaitzky, Robert K. Bogardus Jr., William B. Daniels* et *Jean Billard*.. 5

Mesure de la surface spécifique des carbones par leur chaleur d'immersion dans le cyclohexane, par *Ouarda Hacini, Abdelhamid Addoun* et *Louis Robert*....... 53

Discussion du choix des groupes de sites utilisés dans les traitements statistiques (méthode de Bethe), par *Alain Cartier* et *Jean Barriol*.......... 81

Les sels d'argent de l'adénine, par *Jacques Pouradier* et *Françoise Garatin*.......... 87

Chaleur d'immersion des gels de silice dans le benzène et le cyclohexane, par *Jean-Paul Goiffon, Chabane Chelghoum* et *Louis Robert*.......... 91

Étude vibrationnelle de la paire d'ions AgSCN dans le N, N-diméthylthioformamide (DMTF) et de l'isomérie thiocyanate-isothiocyanate, par *Danielle Paoli* et *Martial Chabanel*.......... 95

Influence de la structure des solutés chiraux sur l'hélicité induite dans un solvant nématique, par *Jean-Pierre Berthault, Jean Billard* et *Jean Jacques*.......... 155

Effets volumiques résultant de l'interaction entre ions ou groupes électriquement chargés et solutés ou groupes hydrophobes en solution aqueuse. Protonation des ions *n*-alkylcarboxylates et des *n*-alkylamines, par *Raoul Zana*.......... 159

Pages

Le système binaire eau-2 butanone. Mise en évidence d'un trihydrate, par *Jean-Claude Rosso* et *Luce Carbonnel*.......... 199

Estimation de la fréquence d'élongation du vibrateur N^+-H dans les cations trialcoylammonium, par *Edgar Moreno-Gonzalez, Michel Marraud* et *Jean Néel*.......... 203

L'effet Smith-Topley est-il un artefact? par *Gilles Bertrand, Michel Lallemant* et *Ginette Watelle-Marion*.......... 207

Étude de la rupture de surfusion du benzène, du chlorobenzène, du *p*-xylène et de l'aniline, par *Jean-Pierre Dumas*.......... 257

Obtention dans les conditions dynamiques du spectre d'absorption infrarouge de la phase adsorbée sur un solide. Cas de l'isomérisation catalytique du butène-1 sur l'alumine delta, par *Daniel Bianchi, Gérard Pajonk* et *Stanislas Jean Teichner*......... 265

Cinétique d'échange du proton thiazolique de la thiamine en présence d'ions magnésium, par *Jean-Pierre Monti, Monique Dell'Amico, Anne-Marie Chauvet-Monges, Josette Fournier* et *Aimé Crevat*... 285

Mesure de l'effet diélectrique non linéaire par la détection de l'harmonique d'ordre 3, par *Jean-Marie Thiébaut*.......... 289

Physicochimie

Étude conformationnelle de trois phénothiazines-10 substituées. Corrélations avec leurs propriétés biologiques et principalement l'activité antiparkinsonienne, par *Jacques Barbe, Alain Blanc* et *Anne-Marie Chauvet-Monges*.......... 109

Étude structurale de composés 3 PbO-B_2O_5 (B = Nb, Ta) de type pyrochlore, par *Marie-Thérèse Vanbenborre, Michèle Chubb, René Mahe* et *Henry Brusset*. 179

Pages

Mise en évidence et données cristallographiques de pyridinates d'halogénures alcalino-terreux, par *Michèle Philoche-Levisalles* et *Sabine Halut-Desportes*. 183

Sur quelques nouveaux complexes organiques à propriétés anisotropes, par *Gérard Brun, Serge Peytavin, Bernard Liautard, Maurice Maurin, Éliane Toreilles, Jean-Marc Fabre* et *Louis Giral*.......... 211

Influence de la substitution en 2 sur quelques propriétés physicochimiques des imidazoles, par *Odile Cartier, Jean-Pierre Paubel* et *Pierre Nivière*..... 355

Chimie des solides

Un composé original de l'argent : Cs_2AgF_6, par *Philippe Sorbe, Jean Grannec, Josik Portier* et *Paul Hagenmuller*................................ 231

Un nouveau type de non-stœchiométrie : ordonnancement des défauts d'oxygène au sein de perovskites lacunaires AMO_{3-y}, par *Michel Pouchard* et *Jean-Claude Grenier*.............................. 311

Sur les variations du coefficient de pouvoir thermoélectrique du protoxyde de fer en fonction de la pression partielle d'oxygène à haute température, par *Philippe Lafollet* et *Alain Duquesnoy*.......... 359

Cinétique chimique

Étude spectroscopique d'une réaction chimique oscillante, par *Jean-Claude Roux* et *Christian Vidal*..... 293

Catalyse

Interaction de l'hydrogène, du monoxyde de carbone et des catalyseurs Ni/SiO_2 de 300 à 400 K, par *Guy-Antonin Martin, Jean-Alain Dalmon* et *Michel Primet*. 163

Transformation du propylène en acrylonitrile par le monoxyde d'azote en présence de catalyseur à base d'oxyde de nickel sur alumine, par *Farouk Zidan, Gérard Pajonk, Jean-Eugène Germain* et *Stanislas-Jean Teichner*...................................... 219

Les spinelles $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$ catalyseurs d'oxydation d'hydrocarbures, étude des transferts thermiques solide-gaz, par *Hervé Baussart* et *Jean-Marie Leroy*.. 261

Hydrogénation compétitive des hydrocarbures aromatiques sur catalyseurs nickel-tungstène sulfurés; rôle du nickel, par *Jean-Pierre Franck, Jean-Claude Marquois* et *Michel Derrien*.................... 297

Thermochimie

Chaleurs de transition des perchlorates alcalins (potassium, rubidium, césium), par *Josette Gazet, Gilbert Lachenal* et *Jean Gauthier*...................... 305

Électrochimie

Principe et réalisation d'une membrane active, par *Charles Eyraud* et *Charles Daneyrolle*........... 9

Réduction électrochimique de la diphényl-5.6 pyrazinone-2 et de dérivés méthylés, par *Yvette Armand et Line Boulares*.............................. 13

Conductivité électrique dans le système $AgPO_3$-PbI_2, par *Jean-Pierre Malugani, Alain Wasniewski, Michel Doreau* et *Guy Robert*......................... 99

Comportement électrochimique d'un polycristal de tellurure de cadmium, par *Anne-Marie Baticle* et *Jean-Lou Sculfort*............................ 103

Étude de l'oxydo-réduction des électrodes de nickel en fonction de leur structure cristalline, par *Lysiane Angély, Guy Bronoël* et *Gilbert Peslerbe*........... 167

Oxydation électrochimique du ferrocène, par *Myriam Lamache* et *Denise Bauer*........................ 171

Étude des propriétés électrochimiques des amines conjuguées à l'état solide en tant que matières actives d'électrodes de générateurs électrochimiques secondaires, par *Jean-François Dufeu, Gérard Matricali, Momar Dieng* et *Michel Guillou*................. 223

Quelques résultats préliminaires sur le comportement électrochimique de nodules marins polymétalliques, par *Jean Brenet, Jean-François Koenig* et *Patricia Rajcevich Gautier*............................ 227

Étude voltampérométrique de composés organiques solides dispersés dans des électrodes de carbone à liant électrolytique, par *Gérard Matricali, Momar Dieng, Jean-François Dufeu* et *Michel Guillou*..... 301

Spectroscopie moléculaire

Radical P_2 : interprétation des perturbations observées dans l'état $b\ ^3\Pi_g$ au cours de l'analyse des systèmes visible et infrarouge. Existence d'un état $^5\Sigma_g^+$, par *Jacques Malicet, Jean Brion* et *Dominique Daumont*. 175

Étude à basse température des largeurs et des déplacements des raies rovibrationnelles de la bande fondamentale de $H^{35}Cl$ comprimé par N_2, par *Jean-Pierre Houdeau, Maurice Larvor* et *Claude Haeusler*..... 307

Métallographie

Détermination des énergies interfaciales (joints de grains, martensite) et de l'influence des impuretés au moyen des constantes d'autodiffusion. Application au cas d'un alliage fer-chrome, par *Léo Vincent, Bernard Coquillet, Anne-Marie Huntz* et *Pierre Guiraldenq*............................ 235

Métallurgie

Détermination des énergies de transformation $\alpha' \rightarrow \gamma$, de recristallisation et de croissance d'une structure inoxydable austénitique (Cr = 16 % *en poids* Ni = 14 % *en poids*) pour différentes teneurs en silicium, après écrouissage par laminage, par *Nguyen Du* et *Pierre Guiraldenq*................ 17

Hydrogénation du fer en cours d'électrolyse de l'eau injectée dans un mélange de sels fondus, au-dessus de 100°C, par *Abdelfattah Elkholy, Jacques Galland, Pierre Azou* et *Paul Bastien*.................. 363

Chimie macromoléculaire

Étude de la perméation membranaire de mélanges 1.3-butadiène-isobutène à l'aide de copolymères 1.3-butadiène-acrylonitrile : influence de la température, par *Jean-Pierre Brun, Gérard Bulvestre* et *Michel Guillou*........................... 21

Étude de la perméation gazeuse et liquide de mélanges binaires 1.3-butadiène-isobutène à travers des copolymères 1.3-butadiène-acrylonitrile : influence de l'épaisseur de la membrane, par *Jean-Pierre Brun, Christian Larchet* et *Michel Guillou*............. 61

Influence de la température sur la réactivité du benzofuranne en polymérisation cationique, par *Henri Garreau* et *Ernest Marechal*.................... 107

Polymérisation cationique du benzofuranne en solution dans le chlorure de méthylène, par *Henri Garreau* et *Ernest Maréchal*........................ 239

Pages

Chimie physique macromoléculaire

Équation transcendentale adaptée à l'étude rhéologique des solutions d'oligomères, par *Anne-Marie Meffroy-Biget* et *Ander Unanue* 57

Effets volumiques résultant de l'interaction entre ions ou groupes électriquement chargés et solutés ou groupes hydrophobes. Effets se produisant dans les solutions d'ions moléculaires organiques, de polyélectrolytes, de micelles et de protéines, par *Raoul Zana* 215

Utilisation de copolymères séquencés pour l'obtention de micro-émulsions, par *Pascal Marie* et *Yves Gallot*. 327

Chimie de coordination

Complexation de la vitamine B_6 (pyridoxol) par le cation Cd^{++} : Étude par résonance magnétique du noyau ^{13}C, par *Fernand Gallais*, *Raymond Haran*, *Jean-Pierre Laurent* et *Françoise Nepveu-Juras* 29

Chimie théorique

Groupe de symétrie des cumulènes, par *Maurice Cocordano* 25

Cristallochimie

Mise en évidence de trois surstructures pour des compositions voisines de 2 PbO-Nb_2O_5, par *Marie-Claude Saine*, *Raymond Chevalier* et *Henry Brusset* 331

Évolution structurale de la wüstite solide : variation du facteur d'agitation thermique isotrope moyen avec la température et la composition d'équilibre, par *Jean-Raymond Gavarri*, *Carmen Berthet* et *Dominique Weigel* 335

Cristallographie

Étude cristallographique des chlorures de rhodium (III) triéthylènediamine, hydratés, sous formes active, racémique et racémique active, par *Annick Whuler*, *Catherine Brouty*, *Pierre Spinat* et *Paulette Herpin*. 117

Stéréochimie

Le cours stérique des réactions de type SN_2' en série cyclohexénique, par *Edmond Toromanoff* 113

Chimie analytique

Dosage de traces de thiosulfate à l'aide d'une électrode tournante disque-anneau, par *Yvette Robin*, *Francis Pithon*, *Ryuishi Watanabe* et *Richard Combes* 33

Évaluation des niveaux d'acidité dans le carbonate de propylène à l'aide des indicateurs de Hammett, par *Jean Talarmin*, *Maurice L'Her* et *Jacqueline Courtot-Coupez* 121

Influence du pH et des ions chlorure sur la répartition d'un sel d'amine entre phases aqueuse et organique, par *Philippe Dallet*, *Jean-Claude Colleter*, *Jean-Jacques Giraud* et *Bernard Penicaut* 125

Chimie minérale

Sur le système La_2O_2S-Ga_2S_3, par *Micheline Guittard*, *Marie-Paule Pardo* et *Anne-Marie Loireau-Lozac'h*. 37

Contribution à l'étude des monophosphates de type langbéinite, par *Abdelhamid Boudjada* et *René Perret* 41

Le système KF-EuF_3, par *Andrée Arbus*, *Bernard Picaud*, *Marie-Thérèse Fournier* et *Jean-Claude Cousseins* .. 129

Caractérisation des composés SrSn et Sr_2Sn, par *Pierre Strobel* et *André Hatterer* 187

Les spinelles $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$ catalyseurs d'oxydation d'hydrocarbures, étude des transferts électroniques solide-gaz, par *Hervé Baussart* et *Jean-Marie Leroy*. 241

Oxydation partielle de l'hydrogène sulfuré en phase aqueuse, par *Claude Gourmelon*, *Jacques Boulègue* et *Gil Michard* 269

Contribution à l'étude du diagramme d'équilibre des phases du système germanium-tellure autour de $GeTe_{1\pm x}$, par *Bernard Legendre* et *Charles Souleau* 315

Chimie organique

Interactions de type diastéréo-isomères dans des micelles inverses asymétriques, par *Joël Masse* et *Eliane Parayre* 45

Relations quantitatives de type Hansch entre la structure et l'activité I.M.A.O. *in vitro* d'hydrazides substitués, par *Pierre Fulcrand*, *Gilbert Bergé*, *Jean Castel*, *Anne-Marie Noël*, *Pierre Chevallet* et *Henri Orzalési* 49

Benzylation sélective : régiospécificité lors de l'hydrogénolyse d'*exo* et d'*endo*-benzylidène acétals du galactose, par *Patrick Rollin* et *Pierre Sinaÿ* 65

Synthèse de méthylène morpholiniums et thiamorpholiniums, par *Henri Moskowitz*, *Marc Boutroy* et *Marcel Miocque* 69

Synthèse d'amino-3 hydroxy-4 pyridones-2, par *Maâmar Hamdi* et *Valentin Hérault* 73

Préparation d'haptènes en série stéroïde. Mise en place d'un chaînon dicarboné, à fonction carboxylique terminale, en position 7, par *Danièle Duval*, *Marcel Azzaro* et *Roméo Emiliozzi* 77

Addition d'oléfines à des cétones terpéniques avec l'acétate manganique, par *Michel Chatzopoulos* et *Jean-Pierre Montheard* 133

Stilbènes mésomorphes, par *Jean-Claude Dubois*, *Annie Zann* et *Nguyen Huu Tinh* 137

Fluoroalkylation de dérivés β-dicarbonylés. Mécanisme de la réaction et cyclisation de Dieckmann, par *Elias Elkik*, *Andrée Parlier* et *Rachel Dahan* 141

Magnésiens encombrés à structure cage : synthèse du bromure d'adamantyl-1 magnésium, par *Jacques-Emile Dubois*, *Pierre Bauer*, *Gérard Molle* et *Jaime Daza* 145

Lactonisation/alkylation de l'acide [(chloro-4 phényl)-3 méthyl-2 propénylidène-2]-2 propanedioïque, par *Sylvie Rebuffat*, *Michel Giraud* et *Darius Molho* 149

Nouvelle méthode de préparation des bases de Mannich des nitroalcanes. Variante de la réaction de Nef appliquée à la synthèse de cétones et β-dicétones, par *Michel Lagrenée* 153

Action du bromure d'éthylmagnésium sur l'oxime syn de l'aldéhyde crotonique : obtention d'une aziridine secondaire vinylique *trans* disubstituée, par *Guy Ricart* et *Daniel Couturier* 191

Élimination d'hydrure de lithium lors de l'action d'un organolithien sur les imines : obtention d'amines secondaires à groupements ramifiés, par *Léang Hu*, *Bernard Mauzé* et *Léone Miginiac* 195

Comportement photochimique d'une dihydro-diazépine-1.2 one-3 et stabilité du diazabicyclohexène obtenu, par *Jean-Jacques Koenig* et *Camille-Georges Wermuth* 245

Pages

Accès à quelques cétones α-alléniques par transposition [2, 3] d'anions de cyanoammoniums propargyliques, par *Pierre Cresson* 247

Sur un nouveau mode de synthèse d'aryl-2 benzofurannes, par *Jacques Astoin*, *Pierre Demerseman* et *René Royer* 249

Synthèse de bis (aryl)-1.3 triazènes par décomposition aprotique des arylamines, par *Gaston Vernin*, *Chhan Siv* et *Cyril Párkányi* 253

Mise en évidence d'un intermédiaire réactionnel intervenant lors de l'hydrolyse des méthylthio-2 Δ_2-imidazolines et méthylthio-2 Δ_2-tétrahydropyrimidines, par *Georges Assef*, *Jacky Kister*, *Gilbert Mille* et *Jacques Metzger* 273

Synthèse directe des complexes métalliques des bis (aryl)-1.3 triazènes à partir des arylamines, par *Gaston Vernin*, *Serge Coen* et *Jean-Claude Poite* 277

Métallation de dérivés 4 H dihydropyranniques. Obtention d'alkyl-2 (chloro-3) dihydro-5.6 4 H pyrannes, par *Olivier Riobé*, *Alain Lebouc* et *Jacques Delaunay* .. 281

Étude RMN ^{1}H du diméthylamino-2 tétrahydropyranne en milieu acétique : équivalence méthylénique sans inversion de cycle, par *Guy Ricart*, *Charles Glacet* et *Daniel Couturier* 319

Métallocènes portant un reste insaturé sur le coordinat π, par *Stanislas Couturier*, *Bernard Gautheron*, *Patrice Renaut* et *Gérard Tainturier* 323

Pages

Recherches dans le domaine des 4 H-thiinno [2.3-*b*] furannes et thiépinno [2.3-*b*] furannes, par *Paul Cagniant*, *Gilbert Kirsch* et *Denise Cagniant* 339

Composés mono et diacétyléniques. Réactivité en milieu basique d'esters β-cétoniques γ-acétyléniques vrais, par *Dominique Plouin*, *Catherine Beaume-Cœur* et *René Glénat* 343

Préparation d'iodhydrates de N-alkyl thiobenzimidates de S-méthyle par action de l'iodure de méthyle sur des N-alkyl thiobenzamides para substitués et étude cinétique de leur formation, par *Robert-C. Moreau* et *Philippe Loiseau* 347

Sur l'addition des réactifs de Grignard au butadiène-2.3 ol-1 en présence de sels cuivreux, par *Jean-Georges Duboudin*, *Bernard Jousseaume* et *Ali Bonakdar* 351

Étude du mécanisme de la formation de phosphates d'énols à partir de halogéno-2 *t*-butyl-4 cyclohexanones et de trialcoylphosphites, par *Émile M. Gaydou*, *Paule Petrino* et *Gilbert Peiffer* 369

Synthèse d'analogues sulfurés ou oxygénés de l'octahydro-6.7.8.12.13.14.16.17 oxo-12 15*H*-cyclopenta [*a*] phénanthrène et de certains de leurs dérivés méthylés, par *Georges Jacob* et *Denise Cagniant* 373

Nouvelle voie d'accès aux dérivés de l'ellipticine et analogues, par *Dominique Rousselle*, *Jacques Gilbert* et *Claude Viel* 377

II. – AUTEURS

MM. Pages

A

ADDOUN (Abdelhamid). — Voir *Hacini* (*Ouarda*) et *divers* 53

ANGÉLY (Lysiane), Guy BRONOËL et Gilbert PESLERBE. — Étude de l'oxydo-réduction des électrodes de nickel en fonction de leur structure cristalline 167

ARBUS (Andrée), Bernard PICAUD, Marie-Thérèse FOURNIER et Jean-Claude COUSSEINS. — Le système KF-EuF_3 129

ARMAND (Yvette) et Line BOULARES. — Réduction électrochimique de la diphényl-5.6 pyrazinone-2 et de dérivés méthylés 13

ASSEF (Georges), Jacky KISTER, Gilbert MILLE et Jacques METZGER. — Mise en évidence d'un intermédiaire réactionnel intervenant lors de l'hydrolyse des méthylthio-2 Δ_2-imidazolines et méthylthio-2 Δ_2-tétrahydropyrimidines 273

ASTOIN (Jacques), Pierre DEMERSEMAN et René ROYER. — Sur un nouveau mode de synthèse d'aryl-2 benzofurannes 249

AZOU (Pierre). — Voir *Elkholy* (*Abdelfattah*) et *divers*. 363

AZZARO (Marcel). — Voir *Duval* (*Danièle*) et *divers*. 77

B

BARBE (Jacques), Alain BLANC et Anne-Marie CHAUVET-MONGES. — Étude conformationnelle de trois phénothiazines-10 substituées. Corrélations avec leurs propriétés biologiques et principalement l'activité antiparkinsonienne 109

BARRIOL (Jean). — Voir *Cartier* (*Alain*) 81

BASTIEN (Paul). — Voir *Elkholy* (*Abdelfattah*) et *divers* 363

BATICLE (Anne-Marie) et Jean-Lou SCULFORT. — Comportement électrochimique d'un polycristal de tellurure de cadmium 103

BAUER (Denise). — Voir *Lamache* (*Myriam*) 171

BAUER (Pierre). — Voir *Dubois* (*Jacques-Emile*) et *divers* 145

BAUSSART (Hervé) et Jean-Marie LEROY. — Les spinelles $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$ catalyseurs d'oxydation d'hydrocarbures, étude des transferts électroniques solide-gaz 241

Id. étude des transferts thermiques solide-gaz 261

BEAUME-CŒUR (Catherine). — Voir *Plouin* (*Dominique*) et *divers* 343

BERGÉ (Gilbert). — Voir *Fulcrand* (*Pierre*) et *divers*. 49

BERTAULT (Jean-Pierre), Jean BILLARD et Jean JACQUES. — Influence de la structure des solutés chiraux sur l'hélicité induite dans un solvant nématique 155

MM. Pages

BERTHET (Carmen). — Voir *Gavarri* (*Jean-Raymond*) et *divers* 335

BERTRAND (Gilles), Michel LALLEMANT et Ginette WATELLE-MARION. — L'effet Smith-Topley est-il un artefact? 207

BIANCHI (Daniel), Gérard PAJONK et Stanislas Jean TEICHNER. — Obtention dans les conditions dynamiques du spectre d'absorption infrarouge de la phase adsorbée sur un solide. Cas de l'isomérisation catalytique du butène-1 sur l'alumine delta... 265

BILLARD (Jean). — Voir *Berthault* (*Jean-Pierre*) et *divers* 155

— Voir *Dvolaitzky* (*Maya*) et *divers* 5

BLANC (Alain). — Voir *Barbe* (*Jacques*) et *divers*.. 109

BOGARDUS Jr. (Robert K.). — Voir *Dvolaitzky* (*Maya*) et *divers* 5

BONAKDAR (Ali). — Voir *Duboudin* (*Jean-Georges*) et *divers* 351

BOUDJADA (Abdelhamid) et René PERRET. — Contribution à l'étude des monophosphates de type langbéinite 41

BOULARES (Line). — Voir *Armand* (*Yvette*) 13

BOULÈGUE (Jacques). — Voir *Gourmelon* (*Claude*) et *divers* 269

BOUTROY (Marc). — Voir *Moskowitz* (*Henri*) et *divers* 69

BRENET (Jean), Jean-François KOENIG et Patricia RAJCEVICH GAUTIER. — Quelques résultats préliminaires sur le comportement électrochimique de nodules marins polymétalliques 227

BRION (Jean). — Voir *Malicet* (*Jacques*) et *divers* 175

BRONOËL (Guy). — Voir *Angély* (*Lysiane*) et *divers*. 167

BROUTY (Catherine). — Voir *Whuler* (*Annick*) et *divers* 117

BRUN (Gérard), Serge PEYTAVIN, Bernard LIAUTARD, Maurice MAURIN, Éliane TOREILLES, Jean-Marc FABRE et Louis GIRAL. — Sur quelques nouveaux complexes organiques à propriétés anisotropes 211

BRUN (Jean-Pierre), Gérard BULVESTRE et Michel GUILLOU. — Étude de la perméation membranaire de mélanges 1.3-butadiène-isobutène à l'aide de copolymères 1.3-butadiène-acrylonitrile : influence de la température 21

BRUN (Jean-Pierre), Christian LARCHET et Michel GUILLOU. — Étude de la perméation gazeuse et liquide de mélanges binaires 1.3-butadiène-isobutène à travers des copolymères 1.3-butadiène-acylonitrile : influence de l'épaisseur de la membrane. 61

BRUSSET (Henry). — Voir *Saine* (*Marie-Claude*) et *divers* 331

— Voir *Vandenborre* (*Marie-Thérèse*) et *divers* 179

BULVESTRE (Gérard). — Voir *Brun* (*Jean-Pierre*) et *divers* 21

MM. Pages

C

CAGNIANT (Denise). — Voir *Cagniant* (*Paul*) et *divers*. 339
CAGNIANT (Paul), Gilbert KIRSCH et Denise CAGNIANT. — Recherches dans le domaine des 4 H-thiinno [2.3-*b*] furannes et thiépinno [2.3-*b*] furannes. 339
CARBONNEL (Luce). — Voir *Rosso* (*Jean-Claude*). 199
CARTIER (Alain) et Jean BARRIOL. — Discussion du choix des groupes de sites utilisés dans les traitements statistiques (méthode de Bethe). 81
CARTIER (Odile), Jean-Pierre PAUBEL et Pierre NIVIÈRE. — Influence de la substitution en 2 sur quelques propriétés physicochimiques des imidazoles. 355
CASTEL (Jean). — Voir *Fulcrand* (*Pierre*) et *divers*. 49
CHABANEL (Martial). — Voir *Paoli* (*Danielle*). 95
CHATZOPOULOS (Michel) et Jean-Pierre MONTHEARD. — Addition d'oléfines à des cétones terpéniques avec l'acétate manganique. 133
CHAUVET-MONGES (Anne-Marie). — Voir *Barbe* (*Jacques*) et *divers*. 109
— Voir *Monti* (*Jean-Pierre*) et *divers*. 285
CHELGHOUM (Chabane). — Voir *Goiffon* (*Jean-Paul*) et *divers*. 91
CHEVALIER (Raymond). — Voir *Saine* (*Marie-Claude*) et *divers*. 331
CHEVALLET (Pierre). — Voir *Fulcrand* (*Pierre*) et *divers*. 49
CHUBB (Michèle). — Voir *Vandenborre* (*Marie-Thérèse*) et *divers*. 179
COCORDANO (Maurice). — Groupe de symétrie des cumulènes. 25
COEN (Serge). — Voir *Vernin* (*Gaston*) et *divers*. 277
COLLETER (Jean-Claude). — Voir *Dallet* (*Philippe*) et *divers*. 125
COMBES (Richard). — Voir *Robin* (*Yvette*) et *divers*. 33
COQUILLET (Bernard). — Voir *Vincent* (*Léo*) et *divers*. 235
COURTOT-COUPEZ (Jacqueline). — Voir *Talarmin* (*Jean*) et *divers*. 121
COUSSEINS (Jean-Claude). — Voir *Arbus* (*Andrée*) et *divers*. 129
COUTURIER (Daniel). — Voir *Ricart* (*Guy*). 191
— Voir *Ricart* (*Guy*) et *divers*. 319
COUTURIER (Stanislas), Bernard GAUTHERON, Patrice RENAUT et Gérard TAINTURIER. — Métallocènes portant un reste insaturé sur le coordinat π. 323
CRESSON (Pierre). — Accès à quelques cétones α-alléniques par transposition [2, 3] d'anions de cyanoammoniums propargyliques. 247
CREVAT (Aimé). — Voir *Monti* (*Jean-Pierre*) et *divers*. 285

D

DAHAN (Rachel). — Voir *Elkik* (*Elias*) et *divers*. 141
DALLET (Philippe), Jean-Claude COLLETER, Jean-Jacques GIRAUD et Bernard PENICAUT. — Influence du pH et des ions chlorure sur la répartition d'un sel d'amine entre phases aqueuse et organique. 125
DALMON (Jean-Alain). — Voir *Martin* (*Guy-Antonin*) et *divers*. 163

MM. Pages

DANEYROLLE (Charles). — Voir *Eyraud* (*Charles*). 9
DANIELS (William B.). — Voir *Dvolaitzky* (*Maya*) et *divers*. 5
DAUMONT (Dominique). — Voir *Malicet* (*Jacques*) et *divers*. 175
DAZA (Jaime). — Voir *Dubois* (*Jacques-Emile*) et *divers*. 145
DELAUNAY (Jacques). — Voir *Riobé* (*Olivier*) et *divers*. 281
DELL'AMICO (Monique). — Voir *Monti* (*Jean-Pierre*) et *divers*. 285
DEMERSEMAN (Pierre). — Voir *Astoin* (*Jacques*) et *divers*. 249
DERRIEN (Michel). — Voir *Franck* (*Jean-Pierre*) et *divers*. 297
DIENG (Momar). — Voir *Dufeu* (*Jean-François*) et *divers*. 223
— Voir *Matricali* (*Gérard*) et *divers*. 301
DOREAU (Michel). — Voir *Malugani* (*Jean-Pierre*) et *divers*. 99
DUBOIS (Jacques-Émile), Pierre BAUER, Gérard MOLLE et Jaime DAZA. — Magnésiens encombrés à structure cage : synthèse du bromure d'adamantyl-1 magnésium. 145
DUBOIS (Jean-Claude), Annie ZANN et NGUYEN HUU TINH. — Stilbènes mésomorphes. 137
DUBOUDIN (Jean-Georges), Bernard JOUSSEAUME et Ali BONAKDAR. — Sur l'addition des réactifs de Grignard au butadiène-2.3 ol-1 en présence de sels cuivreux. 351
DUFEU (Jean-François). — Voir *Matricali* (*Gérard*) et *divers*. 301
DUFEU (Jean-François), Gérard MATRICALI, Momar DIENG et Michel GUILLOU. — Étude des propriétés électrochimiques des amines conjuguées à l'état solide en tant que matières actives d'électrodes de générateurs électrochimiques secondaires. 223
DUMAS (Jean-Pierre). — Étude de la rupture de surfusion du benzène, du chlorobenzène, du *p*-xylène et de l'aniline. 257
DUQUESNOY (Alain). — Voir *Lafollet* (*Philippe*). 359
DUVAL (Danièle), Marcel AZZARO et Roméo EMILIOZZI. — Préparation d'haptènes en série stéroïde. Mise en place d'un chaînon dicarboné, à fonction carboxylique terminale, en position 7. 77
DVOLAITZKY (Maya), Robert K. BOGARDUS Jr., William B. DANIELS et Jean BILLARD. — Diagramme de phase du 4.4′-di-*n*-octadécyloxyazoxybenzène. 5

E

ELKHOLY (Abdelfattah), Jacques GALLAND, Pierre AZOU et Paul BASTIEN. — Hydrogénation du fer en cours d'électrolyse de l'eau injectée dans un mélange de sels fondus, au-dessus de 100°C. 363
ELKIK (Elias), Andrée PARLIER et Rachel DAHAN. — Fluoroalkylation de dérivés β-dicarbonylés. Mécanisme de la réaction et cyclisation de Dieckmann. 141
EMILIOZZI (Roméo). — Voir *Duval* (*Danièle*) et *divers*. 77
EYRAUD (Charles) et Charles DANEYROLLE. — Principe et réalisation d'une membrane active. 9

MM. Pages

F

FABRE (Jean-Marc). — Voir *Brun* (*Gérard*) et *divers*.. 211

FOURNIER (Josette). — Voir *Monti* (*Jean-Pierre*) et *divers*. 285

FOURNIER (Marie-Thérèse). — Voir *Arbus* (*Andrée*) et *divers*. 129

FRANCK (Jean-Pierre), Jean-Claude MARQUOIS et Michel DERRIEN. — Hydrogénation compétitive des hydrocarbures aromatiques sur catalyseurs nickel-tungstène sulfurés; rôle du nickel. 297

FULCRAND (Pierre), Gilbert BERGÉ, Jean CASTEL, Anne-Marie NOËL, Pierre CHEVALLET et Henri ORZALÉSI. — Relations quantitatives de type Hansch entre la structure et l'activité I.M.A.O. *in vitro* d'hydrazides substitués. 49

G

GALLAIS (Fernand), Raymond HARAN, Jean-Pierre LAURENT et Françoise NEPVEU-JURAS. — Complexation de la vitamine B_6 (pyridoxol) par le cation Cd^{++} : Étude par résonance magnétique du noyau ^{13}C. 29

GALLAND (Jacques). — Voir *Elkholy* (*Abdelfattah*) et *divers*. 363

GALLOT (Yves). — Voir *Marie* (*Pascal*). 327

GARATIN (Françoise). — Voir *Pouradier* (*Jacques*). 87

GARREAU (Henri) et Ernest MARECHAL. — Influence de la température sur la réactivité du benzofuranne en polymérisation cationique. 107

— Polymérisation cationique du benzofuranne en solution dans le chlorure de méthylène. 239

GAUTHERON (Bernard). — Voir *Couturier* (*Stanislas*) et *divers*. 323

GAUTHIER (Jean). — Voir *Gazet* (*Josette*) et *divers*.. 305

GAVARRI (Jean-Raymond), Carmen BERTHET et Dominique WEIGEL. — Évolution structurale de la wüstite solide : variation du facteur d'agitation thermique isotrope moyen avec la température et la composition d'équilibre. 335

GAYDOU (Émile M.), Paule PETRINO et Gilbert PEIFFER. — Étude du mécanisme de la formation de phosphates d'énols à partir de halogéno-2 *t*-butyl-4 cyclohexanones et de trialcoylphosphites.. 369

GAZET (Josette), Gilbert LACHENAL et Jean GAUTHIER. — Chaleurs de transition des perchlorates alcalins (potassium, rubidium, césium). 305

GERMAIN (Jean-Eugène). — Voir *Zidan* (*Farouk*) et *divers*. 219

GILBERT (Jacques). — Voir *Rousselle* (*Dominique*) et *divers*. 377

GIRAL (Louis). — Voir *Brun* (*Gérard*) et *divers*. 211

GIRAUD (Jean-Jacques). — Voir *Dallet* (*Philippe*) et *divers*. 125

GIRAUD (Michel). — Voir *Rebuffat* (*Sylvie*) et *divers*. 149

GLACET (Charles). — Voir *Ricart* (*Guy*) et *divers*. 319

GLÉNAT (René). — Voir *Plouin* (*Dominique*) et *divers*. 343

GOIFFON (Jean-Paul), Chabane CHELGHOUM et Louis ROBERT. — Chaleur d'immersion des gels de silice dans le benzène et le cyclohexane. 91

MM. Pages

GOURMELON (Claude), Jacques BOULÈGUE et Gil MICHARD. — Oxydation partielle de l'hydrogène sulfuré en phase aqueuse. 269

GRANNEC (Jean). — Voir *Sorbe* (*Philippe*) et *divers*. 231

GRENIER (Jean-Claude). — Voir *Pouchard* (*Michel*).. 311

GUILLOU (Michel). — Voir *Brun* (*Jean-Pierre*) et *divers*. 21, 61

— Voir *Dufeu* (*Jean-François*) et *divers*. 223

— Voir *Matricali* (*Gérard*) et *divers*. 301

GUIRALDENQ (Pierre). — Voir *Nguyen Du*. 17

— Voir *Vincent* (*Léo*) et *divers*. 235

GUITTARD (Micheline), Marie-Paule PARDO et Anne-Marie LOIREAU-LOZAC'H. — Sur le système La_2O_2S-Ga_2S_3. 37

H

HACINI (Ouarda), Abdelhamid ADDOUN et Louis ROBERT. — Mesure de la surface spécifique des carbones par leur chaleur d'immersion dans le cyclohexane. 53

HAEUSLER (Claude). — Voir *Houdeau* (*Jean-Pierre*) et *divers*. 307

HAGENMULLER (Paul). — Voir *Sorbe* (*Philippe*) et *divers*. 231

HALUT-DESPORTES (Sabine). — Voir *Philoche-Levisalles* (*Michèle*). 183

HAMDI (Maâmar) et Valentin HÉRAULT. — Synthèse d'amino-3 hydroxy-4 pyridones-2. 73

HARAN (Raymond). — Voir *Gallais* (*Fernand*) et *divers*. 29

HATTERER (André). — Voir *Strobel* (*Pierre*). 187

HÉRAULT (Valentin). — Voir *Hamdi* (*Maâmar*). 73

HERPIN (Paulette). — Voir *Whuler* (*Annick*) et *divers*. 117

HOUALLA (Marouan), Vincent PERRICHON et Pierre TURLIER. — Étude par spectrométrie infrarouge des groupements hydroxyle dans des hydroxydes mixtes nickel-zinc. 1

HOUDEAU (Jean-Pierre), Maurice LARVOR et Claude HAEUSLER. — Étude à basse température des largeurs et des déplacements des raies rovibrationnelles de la bande fondamentale de $H^{35}Cl$ comprimé par N_2. 307

HU (Léang), Bernard MAUZÉ et Léone MIGINIAC. — Élimination d'hydrure de lithium lors de l'action d'un organolithien sur les imines : obtention d'amines secondaires à groupements ramifiés. 195

HUNTZ (Anne-Marie). — Voir *Vincent* (*Léo*) et *divers*. 235

J

JACOB (Georges) et Denise CAGNIANT. — Synthèse d'analogues sulfurés ou oxygénés de l'octahydro-6.7.8.12.13.14.16.17 oxo-12 15*H*-cyclopenta [*a*] phénanthrène et de certains de leurs dérivés méthylés. 373

JACQUES (Jean). — Voir *Berthault* (*Jean-Pierre*) et *divers*. 155

JOUSSEAUME (Bernard). — Voir *Duboudin* (*Jean-Georges*) et *divers*. 351

MM. Pages

K

KIRSCH (Gilbert). — Voir *Cagniant* (*Paul*) et *divers*. 339
KISTER (Jacky). — Voir *Assef* (*Georges*) et *divers*.... 273
KOENIG (Jean-François). — Voir *Brenet* (*Jean*) et *divers*........ 227
KOENIG (Jean-Jacques) et Camille-Georges WERMUTH. — Comportement photochimique d'une dihydro-diazépine-1.2 one-3 et stabilité du diazabicyclohexène obtenu........ 245

L

LACHENAL (Gilbert). — Voir *Gazet* (*Josette*) et *divers*........ 305
LAFOLLET (Philippe) et Alain DUQUESNOY. — Sur les variations du coefficient de pouvoir thermoélectrique du protoxyde de fer en fonction de la pression partielle d'oxygène à haute température.. 359
LAGRENÉE (Michel). — Nouvelle méthode de préparation des bases de Mannich des nitroalcanes. Variante de la réaction de Nef appliquée à la synthèse de cétones et β-dicétones........ 153
LALLEMANT (Michel). — Voir *Bertrand* (*Gilles*) et *divers*........ 207
LAMACHE (Myriam) et Denise BAUER. — Oxydation électrochimique du ferrocène........ 171
LARCHET (Christian). — Voir *Brun* (*Jean-Pierre*) et *divers*........ 61
LARVOR (Maurice). — Voir *Houdeau* (*Jean-Pierre*) et *divers*........ 307
LAURENT (Jean-Pierre). — Voir *Gallais* (*Fernand*) et *divers*........ 29
LEBOUC (Alain). — Voir *Riobé* (*Olivier*) et *divers*.... 281
LEGENDRE (Bernard) et Charles SOULEAU. — Contribution à l'étude du diagramme d'équilibre des phases du système germanium-tellure autour de $GeTe_{1\pm x}$........ 315
LEROY (Jean-Marie). — Voir *Baussart* (*Hervé*). 241, 261
L'HER (Maurice). — Voir *Talarmin* (*Jean*) et *divers*.. 121
LIAUTARD (Bernard). — Voir *Brun* (*Gérard*) et *divers*........ 211
LOIREAU-LOZAC'H (Anne-Marie). — Voir *Guittard* (*Micheline*) et *divers*........ 37
LOISEAU (Philippe). — Voir *Moreau* (*Robert-C.*).. 347

M

MAHE (René). — Voir *Vandenborre* (*Marie-Thérèse*) et *divers*........ 179
MALICET (Jacques), Jean BRION et Dominique DAUMONT. — Radical P_2 : interprétation des perturbations observées dans l'état $b\ ^3\Pi_g$ au cours de l'analyse des systèmes visible et infrarouge. Existence d'un état $^5\Sigma_g^+$........ 175
MALUGANI (Jean-Pierre), Alain WASNIEWSKI, Michel DOREAU et Guy ROBERT. — Conductivité électrique dans le système $AgPO_3$-PbI_2........ 99
MARÉCHAL (Ernest). — Voir *Garreau* (*Henri*). 107, 259
MARIE (Pascal) et Yves GALLOT. — Utilisation de copolymères séquencés pour l'obtention de micro-émulsions........ 327

MM. Pages

MARQUOIS (Jean-Claude). — Voir *Franck* (*Jean-Pierre*) et *divers*........ 297
MARRAUD (Michel). — Voir *Moreno-Gonzalez* (*Edgar*) et *divers*........ 203
MARTIN (Guy-Antonin), Jean-Alain DALMON et Michel PRIMET. — Interaction de l'hydrogène, du monoxyde de carbone et des catalyseurs Ni/SiO_2 de 300 à 400 K........ 163
MASSE (Joël) et Eliane PARAYRE. — Interactions de type diastéréo-isomères dans des micelles inverses asymétriques........ 45
MATRICALI (Gérard). — Voir *Dufeu* (*Jean-François*) et *divers*........ 223
MATRICALI (Gérard), Momar DIENG, Jean-François DUFEU et Michel GUILLOU. — Étude voltampérométrique de composés organiques solides dispersés dans des électrodes de carbone à liant électrolytique........ 301
MAURIN (Maurice). — Voir *Brun* (*Gérard*) et *divers*. 211
MAUZÉ (Bernard). — Voir *Hu* (*Léang*) et *divers*..... 195
MEFFROY-BIGET (Anne-Marie) et Ander UNANUE. — Équation transcendentale adaptée à l'étude rhéologique des solutions d'oligomères........ 57
METZGER (Jacques). — Voir *Assef* (*Georges*) et *divers*........ 273
MICHARD (Gil). — Voir *Gourmelon* (*Claude*) et *divers*........ 269
MIGINIAC (Léone). — Voir *Hu* (*Léang*) et *divers*.... 195
MILLE (Gilbert). — Voir *Assef* (*Georges*) et *divers*.... 273
MIOCQUE (Marcel). — Voir *Moskowitz* (*Henri*) et *divers*........ 69
MOLHO (Darius). — Voir *Rebuffat* (*Sylvie*) et *divers*. 149
MOLLE (Gérard). — Voir *Dubois* (*Jacques-Emile*) et *divers*........ 145
MONTHEARD (Jean-Pierre). — Voir *Chatzopoulos* (*Michel*)........ 133
MONTI (Jean-Pierre), Monique DELL'AMICO, Anne-Marie CHAUVET-MONGES, Josette FOURNIER et Aimé CREVAT. — Cinétique d'échange du proton thiazolique de la thiamine en présence d'ions magnésium........ 285
MOREAU (Robert-C.) et Philippe LOISEAU. — Préparation d'iodhydrates de N-alkyl thiobenzimidates de S-méthyle par action de l'iodure de méthyle sur des N-alkyl thiobenzamides para substitués et étude cinétique de leur formation........ 347
MORENO-GONZALEZ (Edgar), Michel MARRAUD et Jean NÉEL. — Estimation de la fréquence d'élongation du vibrateur N^+-H dans les cations trialcoylammonium........ 203
MOSKOWITZ (Henri), Marc BOUTROY et Marcel MIOCQUE. — Synthèse de méthylène morpholiniums et thiamorpholiniums........ 69

N

NÉEL (Jean). — Voir *Moreno-Gonzalez* (*Edgar*) et *divers*........ 203
NEPVEU-JURAS (Françoise). — Voir *Gallais* (*Fernand*) et *divers*........ 29
NGUYEN DU et Pierre GUIRALDENQ. — Détermination des énergies de transformation $\alpha' \rightarrow \gamma$, de recristallisation et de croissance d'une structure

MM. Pages

inoxydable austénitique (Cr = 16 % *en poids* Ni = 14 % *en poids*) pour différentes teneurs en silicium, après écrouissage par laminage......... 17
NGUYEN HUU TINH. — Voir *Dubois* (*Jean-Claude*) et *divers*........ 137
NIVIÈRE (Pierre). — Voir *Cartier* (*Odile*) et *divers*.. 355
NOËL (Anne-Marie). — Voir *Fulcrand* (*Pierre*) et *divers*........ 49

O

ORZALÉSI (Henri). — Voir *Fulcrand* (*Pierre*) et *divers*. 49

P

PAJONK (Gérard). — Voir *Bianchi* (*Daniel*) et *divers*.. 265
— Voir *Zidan* (*Farouk*) et *divers*........ 219
PAOLI (Danielle) et Martial CHABANEL. — Étude vibrationnelle de la paire d'ions AgSCN dans le N, N-diméthylthioformamide (DMTF) et de l'isomérie thiocyanate-isothiocyanate........ 95
PARAYRE (Eliane). — Voir *Masse* (*Joël*)......... 45
PARDO (Marie-Paule). — Voir *Guittard* (*Micheline*) et *divers*........ 37
PÁRKÁNYI (Cyril). — Voir *Vernin* (*Gaston*) et *divers*. 253
PARLIER (Andrée). — Voir *Elkik* (*Elias*) et *divers*.. 141
PAUBEL (Jean-Pierre). — Voir *Cartier* (*Odile*) et *divers*........ 355
PEIFFER (Gilbert). — Voir *Gaydou* (*Émile M.*) et *divers*........ 369
PENICAUT (Bernard). — Voir *Dallet* (*Philippe*) et *divers*........ 125
PERRET (René). — Voir *Boudjada* (*Abdelhamid*)... 41
PERRICHON (Vincent). — Voir *Houalla* (*Marouan*) et *divers*........ 1
PESLERBE (Gilbert). — Voir *Angély* (*Lysiane*) et *divers*........ 167
PETRINO (Paule). — Voir *Gaydou* (*Émile M.*) et *divers*........ 369
PEYTAVIN (Serge). — Voir *Brun* (*Gérard*) et *divers*.. 211
PHILOCHE-LEVISALLES (Michèle) et Sabine HALUT-DESPORTES. — Mise en évidence et données cristallographiques de pyridinates d'halogénures alcalino-terreux........ 183
PICAUD (Bernard). — Voir *Arbus* (*Andrée*) et *divers*. 129
PITHON (Francis). — Voir *Robin* (*Yvette*) et *divers*. 33
PLOUIN (Dominique), Catherine BEAUME-CŒUR et René GLÉNAT. — Composés mono et diacétyléniques. Réactivité en milieu basique d'esters β-cétoniques γ-acétyléniques vrais........ 343
POITE (Jean-Claude). — Voir *Vernin* (*Gaston*) et *divers*........ 277
PORTIER (Josik). — Voir *Sorbe* (*Philippe*) et *divers*.. 231
POUCHARD (Michel) et Jean-Claude GRENIER. — Un nouveau type de non-stœchiométrie : ordonnancement des défauts d'oxygène au sein de perovskites lacunaires AMO_{3-y}........ 311
POURADIER (Jacques) et Françoise GARATIN. — Les sels d'argent de l'adénine........ 87
PRIMET (Michel). — Voir *Martin* (*Guy-Antonin*) et *divers*........ 163

MM. Pages

R

RAJCEVICH GAUTIER (Patricia). — Voir *Brenet* (*Jean*) et *divers*........ 227
REBUFFAT (Sylvie), Michel GIRAUD et Darius MOLHO. — Lactonisation/alkylation de l'acide [(chloro-4 phényl)-3 méthyl-2 propénylidène-2]-2 propanedioïque........ 149
RENAUT (Patrice). — Voir *Couturier* (*Stanislas*) et *divers*........ 323
RICART (Guy) et Daniel COUTURIER. — Action du bromure d'éthylmagnésium sur l'oxime syn de l'aldéhyde crotonique : obtention d'une aziridine secondaire vinylique *trans* disubstituée........ 191
RICART (Guy), Charles GLACET et Daniel COUTURIER. — Étude RMN ^1H du diméthylamino-2 tétrahydropyranne en milieu acétique : équivalence méthylénique sans inversion de cycle........ 319
RIOBÉ (Olivier), Alain LEBOUC et Jacques DELAUNAY. — Métallation de dérivés 4 H dihydropyranniques. Obtention d'alkyl-2 (chloro-3) dihydro-5.6 4 H pyrannes........ 281
ROBERT (Guy). — Voir *Malugani* (*Jean-Pierre*) et *divers*........ 99
ROBERT (Louis). — Voir *Goiffon* (*Jean-Paul*) et *divers*........ 91
— Voir *Hacini* (*Ouarda*) et *divers*........ 53
ROBIN (Yvette), Francis PITHON, Ryuishi WATANABE et Richard COMBES. — Dosage de traces de thiosulfate à l'aide d'une électrode tournante disque-anneau........ 33
ROLLIN (Patrick) et Pierre SINAŸ. — Benzylation sélective : régiospécificité lors de l'hydrogénolyse d'*exo* et d'*endo*-benzylidène acétals du galactose. 65
ROSSO (Jean-Claude) et Luce CARBONNEL. — Le système binaire eau-2 butanone. Mise en évidence d'un trihydrate........ 199
ROUSSELLE (Dominique), Jacques GILBERT et Claude VIEL. — Nouvelle voie d'accès aux dérivés de l'ellipticine et analogues........ 377
ROUX (Jean-Claude) et Christian VIDAL. — Étude spectroscopique d'une réaction chimique oscillante.. 293
ROYER (René). — Voir *Astoin* (*Jacques*) et *divers*.... 249

S

SAINE (Marie-Claude), Raymond CHEVALIER et Henry BRUSSET. — Mise en évidence de trois surstructures pour des compositions voisines de 2 PbO-Nb_2O_5........ 331
SCULFORT (Jean-Lou). — Voir *Baticle* (*Anne-Marie*). 103
SINAŸ (Pierre). — Voir *Rollin* (*Patrick*)........ 65
SIV (Chhan). — Voir *Vernin* (*Gaston*) et *divers*....... 253
SORBE (Philippe), Jean GRANNEC, Josik PORTIER et Paul HAGENMULLER. — Un composé original de l'argent : Cs_2AgF_6........ 231
SOULEAU (Charles). — Voir *Legendre* (*Bernard*).... 315
SPINAT (Pierre). — Voir *Whuler* (*Annick*) et *divers*.. 117
STROBEL (Pierre) et André HATTERER. — Caractérisation des composés SrSn et Sr_2Sn........ 187

MM. Pages

T

TAINTURIER (Gérard). — Voir *Couturier* (*Stanislas*) et *divers* 323

TALARMIN (Jean), Maurice L'HER et Jacqueline COURTOT-COUPEZ. — Évaluation des niveaux d'acidité dans le carbonate de propylène à l'aide des indicateurs de Hammett 121

TEICHNER (Stanislas Jean). — Voir *Bianchi* (*Daniel*) et *divers* 265

— Voir *Zidan* (*Farouk*) et *divers* 219

THIÉBAUT (Jean-Marie). — Mesure de l'effet diélectrique non linéaire par la détection de l'harmonique d'ordre 3 289

TOREILLES (Éliane). — Voir *Brun* (*Gérard*) et *divers* 211

TOROMANOFF (Edmond). — Le cours stérique des réactions de type SN'_2 en série cyclohexénique 113

TURLIER (Pierre). — Voir *Houalla* (*Marouan*) et *divers* 1

U

UNANUE (Ander). — Voir *Meffroy-Biget* (*Anne-Marie*) 57

V

VANDENBORRE (Marie-Thérèse), Michèle CHUBB, René MAHE et Henry BRUSSET. — Étude structurale de composés 3 $PbO-B_2O_5$ (B = Nb, Ta) de type pyrochlore 179

VERNIN (Gaston), Serge COEN et Jean-Claude POITE. — Synthèse directe des complexes métalliques des bis (aryl)-1.3 triazènes à partir des arylamines 277

VERNIN (Gaston), Chhan SIV et Cyril PÁRKÁNYI. — Synthèse de bis (aryl)-1.3 triazènes par décomposition aprotique des arylamines 253

VIDAL (Christian). — Voir *Roux* (*Jean-Claude*) 293

VIEL (Claude). — Voir *Rousselle* (*Dominique*) et *divers* 377

MM. Pages

VINCENT (Léo), Bernard COQUILLET, Anne-Marie HUNTZ et Pierre GUIRALDENQ. — Détermination des énergies interfaciales (joints de grains, martensite) et de l'influence des impuretés au moyen des constantes d'autodiffusion. Application au cas d'un alliage fer-chrome 235

W

WASNIEWSKI (Alain). — Voir *Malugani* (*Jean-Pierre*) et *divers* 99

WATANABE (Ryuishi). — Voir *Robin* (*Yvette*) et *divers* 33

WATELLE-MARION (Ginette). — Voir *Bertrand* (*Gilles*) et *divers* 207

WEIGEL (Dominique). — Voir *Gavarri* (*Jean-Raymond*) et *divers* 335

WERMUTH (Camille-Georges). — Voir *Koenig* (*Jean-Jacques*) 245

WHULER (Annick), Catherine BROUTY, Pierre SPINAT et Paulette HERPIN. — Étude cristallographique des chlorures de rhodium (III) triéthylène-diamine, hydratés, sous formes active, racémique et racémique active 117

Z

ZANA (Raoul). — Effets volumiques résultant de l'interaction entre ions ou groupes électriquement chargés et solutés ou groupes hydrophobes en solution aqueuse. Protonation des ions *n*-alkylcarboxylates et des *n*-alkylamines 159

Id. chargés et solutés ou groupes hydrophobes. Effets se produisant dans les solutions d'ions moléculaires organiques, de polyélectrolytes, de micelles et de protéines 215

ZANN (Annie). — Voir *Dubois* (*Jean-Claude*) et *divers* 137

ZIDAN (Farouk), Gérard PAJONK, Jean-Eugène Germain et Stanislas-Jean TEICHNER. — Transformation du propylène en acrylonitrile par le monoxyde d'azote en présence de catalyseur à base d'oxyde de nickel sur alumine 219

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude comparée de la cristallisation de divers coprécipités amorphes à base de zircone.* Note (*) de **Monique Heughebaert-Therasse** et **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs étudient par analyse thermique différentielle, analyse dilatométrique, spectrographie infrarouge et diffraction des rayons X, la cristallisation des divers coprécipités amorphes à base de zircone, qui conduit, soit à une phase cubique métastable (systèmes ZrO_2-MgO, ZrO_2-Fe_2O_3 et ZrO_2-La_2O_3), soit à une phase cubique stable (système ZrO_2-Er_2O_3 et ZrO_2-Y_2O_3). Les auteurs proposent une interprétation des résultats en faisant référence à la théorie d'Ubbelhode.

Crystallization of several zirconia containing amorphous precipitates which give a metastable cubic phase (ZrO_2-MgO, ZrO_2-Fe_2O_3, ZrO_2-La_2O_3 *systems) or a stable cubic phase* (ZrO_2-Er_2O_3, ZrO_2-Y_2O_3 *systems) is studied by differential thermal analysis, infrared spectroscopy, dilatometric analysis and X ray diffraction. An interpretation of the results is proposed referring to the Ubbelhode theory.*

Dans les Notes précédentes [(1), (2), (3)], nous avons étudié les phases cristallisées cubiques métastables (systèmes ZrO_2-MgO, ZrO_2-Fe_2O_3 et ZrO_2-La_2O_3) ou stables

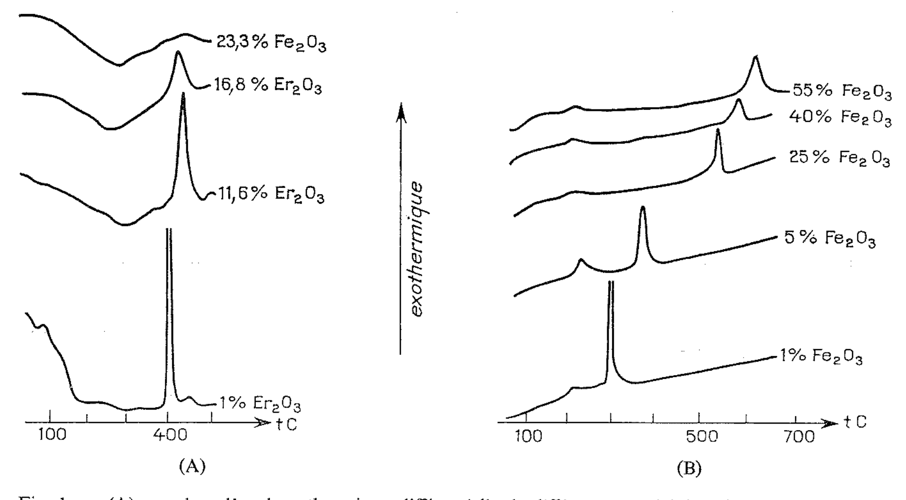


Fig. 1. — (A), courbes d'analyse thermique différentielle de différents coprécipités de ZrO_2 et d'Er_2O_3; (B), courbes d'analyse thermique différentielle de différents coprécipités de ZrO_2 et de Fe_2O_3.

(systèmes ZrO_2-Er_2O_3 et ZrO_2-Y_2O_3) formées par cristallisation de coprécipités amorphes. Nous avons proposé une interprétation des résultats obtenus dans le cas des phases métastables, en faisant intervenir les phénomènes prémonitoires qui jouent un rôle fondamental dans certaines transformations allotropiques d'ordre élevé.

Dans cette Note, nous nous proposons d'étudier l'influence du caractère stable ou métastable de la phase cubique qui se forme par cristallisation des coprécipités amorphes, sur les phénomènes qui interviennent à la cristallisation.

Les différents systèmes à base de zircone ont été préparés par coprécipitation à l'état amorphe selon la technique de Stöcker et Collongues (4).

Les températures de cristallisation des différents coprécipités amorphes ont été déterminées par analyse thermique différentielle (loi de chauffe 350 C.h^{-1}) avec un étalon d'alumine. Quelques unes de ces courbes ont été reportées sur la figure 1. D'une manière générale, elles présentent quand la température s'élève :

– un phénomène endothermique dû au départ de l'eau faiblement liée (*fig.* 1 A);

– un phénomène exothermique dû à la cristallisation des précipités amorphes.

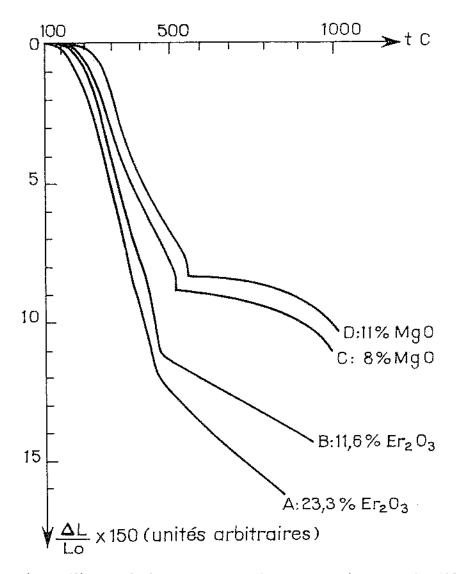


Fig. 2. — Courbes d'analyse dilatométrique en température croissante de différents coprécipités.

On constate, d'une part, que la température de cristallisation est fonction de la composition des précipités : elle augmente généralement avec la teneur en oxyde d'addition; d'autre part, que la surface du pic de cristallisation diminue au fur et à mesure que la teneur des précipités en oxyde d'addition augmente. Dans le cas des systèmes ZrO_2-Er_2O_3 (*fig.* 1 A) et ZrO_2-Y_2O_3, le pic de cristallisation n'apparaît plus lorsque la teneur des précipités en oxyde d'addition est supérieure à 20 % en moles.

Les courbes d'analyse dilatométriques (*fig.* 2) enregistrées avec une loi de chauffe de 150 C.h^{-1} permettent de confirmer les résultats précédents. En effet, ces courbes montrent, au moment de la cristallisation, un retrait qui correspond à une diminution du volume spécifique quand on passe de la phase amorphe à la phase cristallisée. Dans le cas de précipités qui conduisent par cristallisation à une phase cubique stable (*fig.* 2 A et 2 B), le retrait diminue d'intensité lorsque la teneur des précipités en oxyde d'addition augmente : ce phénomène coïncide avec la disparition du pic exothermique de cristallisation observé en A.T.D. Les précipités amorphes qui conduisent par cristallisation à une phase cubique métastable montrent un retrait très brutal au moment de la cristallisation quelle que soit la teneur en oxyde d'addition (*fig.* 2 C et 2 D).

Afin de préciser la nature des phénomènes qui interviennent au moment de la cristallisation, on a enregistré les spectres infrarouges de ces précipités avant et après cristallisation (*fig.* 3).

On remarque tout d'abord (*fig.* 3) que les spectres infrarouges des précipités amorphes qui conduisent par cristallisation à une phase cubique sont identiques avant et après cristallisation (spectres A et B, D et E). Par contre, les précipités amorphes qui cristallisent en monoclinique présentent un spectre tout à fait différent à l'état amorphe et à l'état cristallisé (spectres A et C, D et F, G et H). Cette observation est compatible avec les résultats de Livage et Vivien [([5]) à ([8])] qui ont montré une analogie structurale entre la zircone pure amorphe et quadratique métastable (très proche de la zircone cubique) à laquelle elle conduit par cristallisation. Il semble d'après les spectres de la figure 3, que la présence d'oxyde d'addition dans les précipités ne modifie pas sensiblement la répartition des atomes de zirconium et d'oxygène telle qu'elle a été proposée par Livage et Vivien : les spectres infrarouges des solutions solides sont, en effet, très voisins de ceux de la zircone pure.

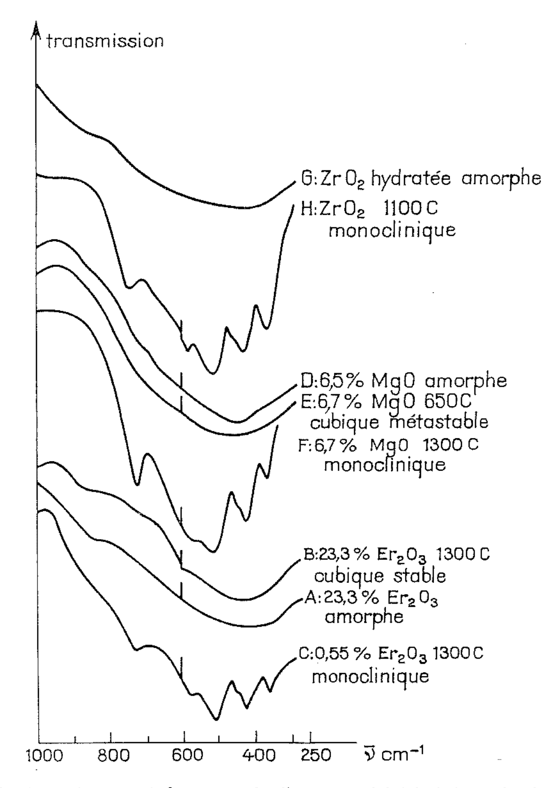


Fig. 3. — Spectres infrarouges de divers coprécipités à base de zircone.

On peut penser, par référence à la théorie d'Ubbelhode ([9]) qu'il existe au sein de la phase amorphe des microdomaines organisés proches de la structure cubique. Dans le cas des

coprécipités qui conduisent par cristallisation à une phase cubique stable, le nombre et l'organisation de ces microdomaines augmentent rapidement avec la teneur des précipités en oxyde d'addition : les précipités « amorphes » sont de plus en plus proches d'un état cristallisé cubique ce qui entraîne la disparition du pic exothermique de cristallisation observée par A.T.D. Dans le cas de coprécipités qui conduisent par cristallisation à une phase cubique métastable, le nombre et l'organisation des microdomaines sont relativement faibles et n'augmentent probablement pas avec la teneur des précipités en oxyde d'addition : le pic exothermique de cristallisation observé en A.T.D. ne disparaît pas lorsque la teneur des précipités en oxyde d'addition augmente.

(*) Séance du 20 décembre 1976.

(1) M. Therasse et G. Montel, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 495.
(2) S. Ferrier, M. Therasse et G. Montel, *Comptes rendus* 268, série C, 1969, p. 1043.
(3) C. Labat, M. Heughebaert-Therasse et G. Montel, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1409.
(4) J. Stocker et R. Collongues, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 431.
(5) D. Vivien, J. Livage et C. Mazières, *J. Chim. Phys.*, 67, (1), 1970, p. 199.
(6) J. Livage, K. Doï et C. Mazières, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 51, 1968, p. 349.
(7) C. Vivien, *Thèse*, Paris, 1970.
(8) J. Livage, *Thèse*, Paris, 1966.
(9) A. R. Ubbelhode, *Proc. of the* 4*th. Intern. Symp. on the Reactivity of Solids*, Amsterdam 1960, Elsevier Pub. Comp., 1961, p. 249.

Institut national polytechnique de Toulouse,
École nationale supérieure de Chimie,
Laboratoire de Physicochimie des Solides,
et des hautes Températures,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31078 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des sels de thallium III : le séléniate* $Tl_2(SeO_4)_3$. Note (*) de **Joseph Tudo** et **Bernard Jolibois**, présentée par M. Georges Champetier.

L'évolution thermique du séléniate $Tl_2(SeO_4)_3$ a permis de mettre en évidence et de caractériser pour la première fois les séléniates doubles $Tl^ITl^{III}(SeO_4)_2$ et $Tl^I_5Tl^{III}(SeO_4)_4$. Le premier appartient à la série des aluns anhydres rhomboédriques ($a = 9{,}045$ Å et $\alpha = 32°52'$). L'action contrôlée de la vapeur d'eau conduit à l'hydroxyséléniate $TlOHSeO_4$ orthorhombique ($a = 7{,}916$ Å, $b = 6{,}967$ Å et $c = 7{,}485$ Å, $Z = 4$).

The thermic evolution of seleniate $Tl_2(SeO_4)_3$ *has allowed us to put forward and to characterize the double seleniates* $Tl^ITl^{III}(SeO_4)_2$ *and* $Tl^I_5Tl^{III}(SeO_4)_4$ *for the first time. The first one belongs to the series of anhydric rhomboedric aluns* ($a = 9.045$ Å *and* $\alpha = 32°52'$). *The controlled action of water steam leads to orthorombic hydroxyseleniate* ($a = 7.916$ Å, $b = 6.967$ Å *and* $c = 7.485$ Å, $Z = 4$).

Dans un précédent travail (1) nous avons montré que la décomposition thermique du séléniate acide $Tl_2O_3.4SeO_3.9H_2O$ permettait d'isoler le séléniate $Tl_2(SeO_4)_3$. Nous présentons ici les résultats relatifs à sa stabilité thermique en atmosphère d'oxygène, et à son évolution sous action ménagée de la vapeur d'eau.

ÉVOLUTION THERMIQUE SOUS OXYGÈNE SEC. — L'examen de la courbe thermopondérale (*fig*), obtenue lors du chauffage à 60°C/h de 3.10^{-4} mole de $Tl_2(SeO_4)_3$, indique que ce sel subit à partir de 370°C une décomposition qui se termine à 460°C après passage par un palier de masse BC.

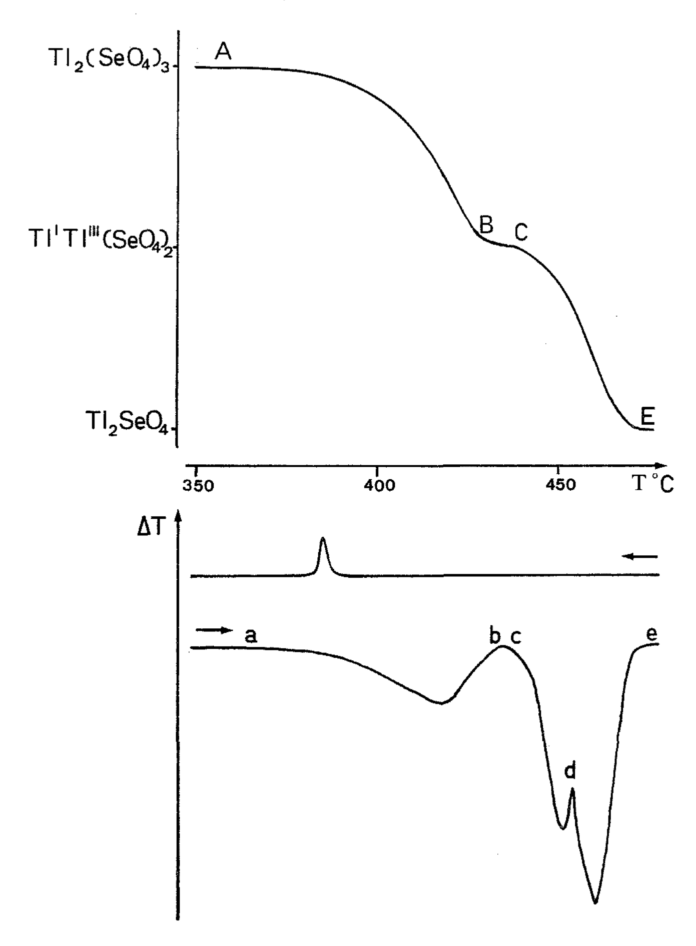
Le produit final est blanc et soluble dans l'eau. Son analyse chimique, qui montre que tout le thallium est au nombre d'oxydation 1, l'identifie au séléniate Tl_2SeO_4 déjà signalé (2). Le pic exothermique, observé à 385°C au refroidissement, correspond à la transformation de la forme hexagonale haute température en forme orthorhombique.

L'analyse de la poudre blanche isolée entre 430 et 440°C (palier BC) révèle que le thallium existe sous la forme Tl^I et Tl^{III} dans le rapport $Tl^I/Tl^{III} = 1$ et permet de lui attribuer la formule $Tl^ITl^{III}(SeO_4)_2$. Le spectre de diffraction X de ce séléniate double montre qu'il appartient à la série rhomboédrique des aluns anhydres $M^IM^{III}(XO_4)_2$ avec X = S ou Se, M^{III} = Tl et In, M^I = Tl, NH_4, K, Rb et Cs [(3), (4), (5)]. Les paramètres sont : $a = 9{,}045 \pm 0{,}008$ Å, $\alpha = 32°52' \pm 6'$ pour la maille rhomboédrique et $a = 5{,}118 \pm 0{,}004$ Å, $c = 25{,}645 \pm 0{,}020$ Å pour la maille hexagonale correspondante.

L'évolution de l'alun anhydre $Tl^ITl^{III}(SeO_4)_2$ en séléniate Tl_2SeO_4 est marquée par l'existence de deux pics endothermiques non réservibles (cd) et (de) sur la courbe d'ATD. Elle se fait donc par l'intermédiaire d'un composé dont le spectre X apparaît dans les résidus isolés après trempe en *d*.

Il faut remarquer que les courbes thermogravimétriques enregistrées pour des chauffages très lents et des masses très faibles ne permettent pas de définir le composé. Son existence, dans un petit domaine de température, est cependant repérée dans l'étude radiocristallographique, à l'aide d'une chambre à régulation de température. Afin de l'identifier nous avons examiné le système $Tl_2(SeO_4)_3$-Tl_2SeO_4 : des mélanges de x Tl_2SeO_4 et $(1-x)$ $Tl_2(SeO_4)_3$ sont chauffés, en tube scellé sous vide, à 280°C pendant 24 h. L'examen des spectres X des divers échantillons confirme l'existence de l'alun anhydre

$Tl^{I}Tl^{III}(SeO_4)_2$ pour $x = 0,5$ et révèle pour $x = 0,83$ la présence d'un produit pur identique à celui recherché. Il s'agit du séléniate double $5\,Tl_2SeO_4 . 1Tl_2(SeO_4)_3$ ou $Tl^{I}_5Tl^{III}(SeO_4)_4$ (spectre X, tableau).



Ainsi, la dégradation thermique du séléniate de thallium III se résume par

$$Tl_2(SeO_4)_3 \rightarrow Tl^{I}Tl^{III}(SeO_4)_2 \rightarrow Tl^{I}_5Tl^{III}(SeO_4)_4 \rightarrow Tl_2SeO_4.$$

Action de la vapeur d'eau : sur $TlOHSeO_4$. — Comme dans le cas de $Tl_2(SO_4)_3$ les essais de préparation d'hydrates sont restés négatifs. En effet, l'action prolongée de la vapeur d'eau à 20°C conduit à la formation d'un produit pâteux dont le spectre X présente une grande similitude avec celui de $TlOHSO_4$ [5] : il y a donc hydrolyse avec formation d'hydroxyséléniate $TlOHSeO_4$, d'eau et d'acide sélénique. En réalité l'action ménagée, suivie par thermogravimétrie et diffraction des rayons X met en évidence la formation intermédiaire d'un mélange de séléniate acide $Tl_2O_3 . 4\,SeO_3 . 9\,H_2O$ et de séléniate basique $TlOHSeO_4$ dans la proportion 1/2. Cette étape constitue le stade ultime de l'hydrolyse si la pH_2O est inférieure à 6 mm de Hg.

TABLEAU

d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
5,433	tf	2,736	F	1,824	f
5,007	f	2,489	tf	1,789	m
4,760	f	2,392	m	1,748	m
4,144	f	2,322	m	1,680	tf
3,670	f	2,286	tf	1,667	m
3,337	TF	2,156	f	1,612	f
3,289	F	2,078	m	1,525	tf
3,074	F	2,012	m	1,494	f
2,993	F	1,966	f	1,453	f
2,794	tf	1,861	tf	1,438	tf

L'hydroxyséléniate anhydre peut être préparé par cristallisation d'une solution d'oxyde de thallium III dans l'acide sélénique à 20 %. Isomorphe de $TlOHSO_4$ il appartient au système orthorhombique, les paramètres de la maille sont : $a = 7{,}916 \pm 0{,}008$ Å, $b = 6{,}967 \pm 0{,}008$ Å, $c = 7{,}485 \pm 0{,}008$ Å, Z = 4.

Chauffé dans l'oxygène il donne à 320°C le séléniate double $Tl^{I}Tl^{III}(SeO_4)_2$.

(*) Séance du 3 janvier 1977.

(1) J. Tudo et B. Jolibois, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 469.
(2) M. Gaultier et G. Pannetier, *Rev. Chem. min.*, 9, 1972, p. 271.
(3) Pannetier, Manoli et Herpin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 485.
(4) R. Perret et P. Couchot, *J. Less-Common Metals*, 27, 1972, p. 333.
(5) M. Tudo, J. Tudo et B. Jolibois, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1821.

Institut Universitaire de Technologie
et Laboratoire de Chimie appliquée
de l'U.E.R. de Sciences,
33, *rue Saint-Leu,*
80039 *Amiens Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de disaccharides à jonction glycosidique 1 → 4 : nouvelle synthèse du 1.6-anhydroglucopyrannose sélectivement substitué.* Note (*) de **Gérard Excoffier**, **Didier Gagnaire** et **François Taravel**, présentée par M. Georges Champetier.

Une nouvelle synthèse du 2.3-di-O-acétyl-1.6-anhydro-β-D-glucopyrannose est décrite; la glycosylation par le bromure de 2.3.4.6-tétra-O-acétyl-α-D-glucopyranosyle conduit à un mélange de cellobiose et de maltose.

A new synthesis of 2,3-*di*-O-*acetyl*-1,6-*anhydro*-β-D-*glucopyranose is described; glycosylation by* 2,3,4,6-*tetra*-O-*acetyl*-α-D-*glucopyranosyl bromide leads to a mixture of cellobiose and maltose derivatives.*

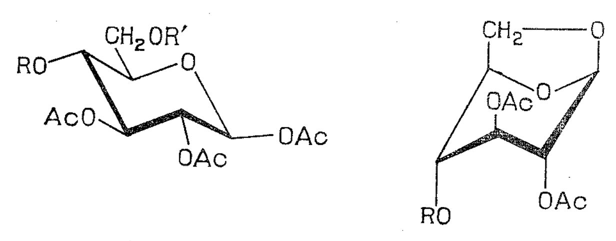
L'étude physicochimique des macromolécules d'intérêt biologique est souvent facilitée par le marquage sélectif de certaines positions, ou par la synthèse de modèles sélectivement marqués, qui implique en général une réaction de type Koenigs-Knorr ([1]).

Deux programmes en cours dans notre laboratoire nous ont amenés à envisager la synthèse de cellobiose et de maltose marqués soit par du deutérium ([2]), soit par du carbone-13 ([3]). Une méthode relativement récente de synthèse de disaccharides à jonction glycosidique α- ou β 1 → 4 consiste en l'utilisation comme aglycones de 1.6-anhydrohexopyrannoses, dans lesquels la position 4 se montre raisonnablement réactive [([4]), ([5])]. La préparation de ce type d'aglycone est réalisée par cyclisation en milieu basique d'un glycoside de phényle ([6]). Le triacétate du 1.6-anhydroglucopyrannose a été également obtenu comme sous-produit indésirable au cours de réactions de glycosylation [([7]), ([8])]. Cette note décrit une nouvelle synthèse du 1.6-anhydroglucopyrannose sélectivement substitué en position 4, par cyclisation d'un acétate de glucosyle; la méthode devrait probablement s'appliquer aux hexoses et N-acétylhexosamines dont les substituants en C-2 et C-5 sont en situation *trans*.

Le composé de départ est le 1.2.3-tri-O-acétyl-4.6-O-isopropylidène-β-D-glucopyrannose (I), facilement obtenu (Rdt 75 %) en deux étapes ([9]) à partir du glucose, sans purification du 4.6-O-isopropylidène-D-glucopyrannose intermédiaire. Le traitement de (I) par un mélange acide acétique-eau 1 : 3 [10 ml/g (I), 20 mn, 70°C] fournit par évaporation des solvants le diol (II), pur en C.C.M.; sans autre purification, (II), en solution dans un mélange benzène-pyridine 10 : 1 [9 ml/g (I)] est traité par du chlorure de triphénylméthyle [1, 1 mole/mole (I), 4 h, 55°], puis par du chlorure de trichloroacétyle [1, 2 mole/mole (I), 12 h, 0°]; le composé (III) est obtenu avec un rendement de 85 % (cristallisation dans un mélange éther éthylique-hexane), F 182°C, $[\alpha]_D^{20}$ +27° (*c* 2,2 chloroforme). La détritylation de (III) selon une méthode classique [AcOH-H_2O 4 : 1, 10 ml/g (III), 10 mn, 100°C] conduit à l'alcool (IV) (Rdt 78 %, cristallisation dans un mélange dichlorométhane-éther éthylique-hexane), F 147-148°C, $[\alpha]_D^{20}$ − 8° (*c* 1,26 chloroforme).

La cyclisation est réalisée par addition de (IV), en huit portions égales, à une solution de bromure mercurique [0,2 mole/mole (IV)] et de bromure de benzyle [0,35 mmole/mole (IV)] dans le 1.2-dichloroéthane au reflux; le rythme de l'addition est déterminé par C.C.M.; après élimination des sels mercuriques par lavage avec une solution aqueuse de KBr, le mélange est chromatographié sur colonne de silice; le lévoglu-

cosane substitué (V) est obtenu sous forme d'un sirop (Rdt 55 %), $[\alpha]_D^{20} - 64°$ (*c* 1,35 chloroforme). L'élimination du groupe trichloroacétyle par un mélange chloroforme-méthanol-pyridine 10 : 1 : 1 ([10]) conduit à l'alcool (VI) (100 %) également en sirop ([11]).



(I) R, R' = $(CH_3)_2C\langle$,
(II) R = R' = OH,
(III) R = CCl_3CO, R' = $(C_6H_5)_3C$,
(IV) R = CCl_3CO, R' = H,
(V) R = CCl_3CO,
(VI) R = H,
(VII) R = 2.3.4.6-tétra-O-acétyl-β-D-glucopyrannosyl,
(VIII) R = 2.3.4.6-tétra-O-acétyl-α-D-glucopyrannosyl.

La glycosylation de (VI) par le bromure de 2.3.4.6-tétra-O-acétyl-α-D-glucopyrannosyle [(1,4 mole/mole (VI)] en présence de cyanure mercurique [1 mole/mole (VI)] dans le 1.2-dichloroéthane, pendant 48 h à 45°, conduit après chromatographie sur colonne de silice à un mélange sirupeux de deux isomères (VII) et (VIII) dans le rapport 4/1 (dosage des protons H-4 par RMN), avec un rendement global de 94 %. Ces deux composés peuvent être éventuellement séparés par chromatographie sur couche préparative; il est cependant préférable d'acétolyser le mélange par le système Ac_2O-AcOH-H_2SO_4 ([12]) 7 : 3 : 0,05, v/v (24 h, 20°C); l'octa-acétate de l'α-cellobiose cristallise facilement [54 % par rapport à (VI)]; par contre, le maltose a dû être purifié par passage au β-octa-acétate : après cristallisation du cellobiose, le résidu est traité, selon des méthodes classiques, par une solution à 40 % d'acide bromhydrique dans l'acide acétique (0,5 h, 0°), puis par l'acétate d'argent dans l'acide acétique; rendement : 11 % par rapport à (VI).

(*) Séance du 20 décembre 1976.

([1]) W. Koenigs et G. Knorr, *Chem. Ber.*, 34, 1901, p. 957.
([2]) C. E. Azandegbe, D. Y. Gagnaire et L. Odier, Résultats non publiés.
([3]) G. Excoffier, D. Y. Gagnaire et F. R. Taravel, *Carbohydr. Res.* (sous presse).
([4]) Y. Rabinsohn, A. J. Acher et D. Shapiro, *J. Org. Chem.*, 38, 1973, p. 202 et travaux antérieurs.
([5]) F. Schmitt et P. Sinaÿ, *Carbohydr. Res.*, 29, 1973, p. 99 et références citées.
([6]) P. A. Seib, *Carbohydr. Res.*, 8, 1968, p. 101.
([7]) S. Haq et W. J. Whelan, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4543.
([8]) V. A. Nesmeyanov, S. E. Zurabyan et A. Ya. Khorlin, *Tetrahedron Lett.*, 1973, p. 3213.
([9]) M. L. Wolfrom, A. B. Diwadkar, J. Gelas et D. Horton, *Carbohydr. Res.*, 35, 1974, p. 87.
([10]) G. Excoffier, D. Y. Gagnaire et M. R. Vignon, *Carbohydr. Res.*, 46, 1976, p. 201.
([11]) D. Shapiro, Y. Rabinsohn, A. J. Acher et A. Diver-Haber, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 1464.
([12]) E. M. Montgomery, N. K. Richtmyer et C. S. Hudson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 1848.

Centre de Recherches
sur les Macromolécules végétales,
Centre national
de la Recherche scientifique,
53 X,
38041 *Grenoble Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction électrochimique de pyrido* [2.3-*b*] *pyrazines et de pyrazino* [2.3-*b*] *pyrazines.* Note (*) de **Joseph Armand, Khaled Chekir** et **Jean Pinson**, présentée par M. Georges Champetier.

La réduction électrochimique de diverses pyrido [2.3-*b*] pyrazines dans le diméthylformamide ou l'acétonitrile en présence de phénol ou d'anhydride acétique fournit des dérivés dihydro-5.8; dihydro-3.4 ou dihydro-1.4 N-substitués ou non.

Trois pyrazino [2,3-*b*] pyrazines ont été étudiées en milieu hydro-organique : leur réduction électrochimique fournit un dérivé dihydro-1.4 (ou 5.8) réductible à pH < 10 en un dérivé hexahydrogéné dont la structure est à l'étude.

The electrochemical reduction of several pyrido [2,3-*b*] *pyrazines in dimethylformamide or acetonitrile in the presence of phenol or acetic anhydride leads to* 5,8-*dihydro;* 3,4-*dihydro or* 1,4-*dihydro derivatives* N-*substituted or not.*

Three pyrazino [2,3-*b*] *pyrazines are studied in hydroorganic medium; their electrochemical reduction leads to a* 1,4 (*or* 5,8)-*dihydro compound which can be further reduced at* pH < 10 *into an hexahydro derivative the structure of which is under study.*

Poursuivant nos études concernant la réduction électrochimique de composés comportant l'enchaînement $-N=\underset{|}{C}-\underset{|}{C}=N-$ [(1), (2), (3)] nous présentons les résultats obtenus avec les pyrido [2.3-*b*] pyrazines **1** et **2** et les pyrazino [2.3-*b*] pyrazines **3**, **4** et **5**.

1 $R_1=R_2=C_6H_5$
2 $R_1=C_6H_5$ $R_2=H$

3 $R_1=R_2=H$
4 $R_1=R_2=CH_3$
5 $R_1=R_2=C_6H_5$

A. PYRIDO [2.3-*b*] PYRAZINES. — Afin de compléter les résultats obtenus en milieu hydro-organique (3), nous avons étudié la réduction électrochimique de **1** et **2** en milieu non aqueux en présence de phénol ou d'anhydride acétique.

Dans l'acétonitrile ou le diméthylformamide (DMF) **1** et **2** présentent deux vagues monoélectroniques. Dans l'acétonitrile on note pour **1** $E_{1/2} = -1{,}7$ et $-2{,}36$ V et pour **2** $E_{1/2} = -1{,}7$ et $-2{,}36$ V (électrode de référence Ag, Ag^+ 0,01 M); dans le DMF pour **1** $E_{1/2} = -0{,}83$ et $-1{,}62$ V et pour **2** $E_{1/2} = -0{,}84$ et $-1{,}64$ V (électrode de référence Ag, AgI, I^- 0,1 M). Les deux vagues monoélectroniques correspondent à un transfert électronique réversible comme le montrent les voltammogrammes (même à faible vitesse de balayage).

(*a*) *Réduction en présence de phénol.* — L'addition de phénol provoque l'augmentation de la première vague au détriment de la deuxième. Simultanément $E_{1/2}$ devient plus positif. Lorsque le rapport du nombre de moles de phénol vis-à-vis de celui de **1** ou **2** est supérieur à 5 il ne reste qu'une seule vague de 2 F.

Dans l'acétonitrile une électrolyse préparative à partir de 1 g de **1** (C_6H_5OH 2 g; E = −1,75 V) fournit 450 mg de dihydro-5.8 diphényl-2.3 pyrido [2.3-*b*] pyrazine **6**. De même en partant de 1 g de **2** on obtient par électrolyse (C_6H_5OH 2 g; E = −1,75 V) 450 mg de dihydro-5.8 phényl-3 pyrido [2.3-*b*] pyrazine **7**.

Dans le DMF une électrolyse préparative à partir de 1 g de **1** (C_6H_5OH 2 g; E = −1,8 V) fournit 640 mg de dihydro-3.4 diphényl-2.3 pyrido [2.3-*b*] pyrazine **8**; à partir de 1 g de **2** on obtient par électrolyse (C_6H_6OH 2 g; E = −1 V) un mélange contenant essentiellement la dihydro-1.4 phényl-3 pyrido [2.3-*b*] pyrazine **9**.

La coloration rouge caractéristique des dérivés dihydro-1.4 apparaissant dans tous les cas en cours d'électrolyse, le schéma ci-dessous est compatible avec les résultats obtenus, k_1 et k_2 dépendant de la nature de R_1 et R_2 et du milieu :

2e⁻; C_6H_5OH ; k_1 ; k_2

1 $R_1=R_2=C_6H_5$
2 $R_1=C_6H_5$ $R_2=H$

9 $R_1=C_6H_5$ $R_2=H$

8 $R_1=R_2=C_6H_5$

6 $R_1=R_2=C_6H_5$
7 $R_1=C_6H_5$ $R_2=H$

(*b*) *Réduction en présence d'anhydride acétique.* — Lorsqu'on ajoute de l'anhydride acétique, les polarogrammes de **1** et **2** évoluent d'une façon analogue à celle observée en présence de phénol.

Dans l'acétonitrile, une électrolyse préparative à partir de 1 g de **1** (Ac_2O 8 ml; E = −1,75 V) fournit 1,05 g de dihydro-5.8 acétyl-5 diphényl-2.3 pyrido [2.3-*b*] pyrazine **10**; par contre en partant de 1 g de **2** on obtient par électrolyse (Ac_2O 8 ml; E = −1,8 V) la dihydro-1.4 diacétyl-1.4 phényl-3 pyrido [2.3-*b*] pyrazine **11** (Rdt 25 %).

Dans le DMF on obtient par électrolyse de 1 g de **1** (Ac_2O 8 ml; E = −1,1 V) 300 mg de dihydro-5.8 acétyl-5 diphényl-2.3 pyrido [2.3-*b*] pyrazine **10**; les électrolyses préparatives de **2** n'ont pas donné de résultats exploitables.

Compte tenu des considérations formulées par Lund et Simonet ([4]) et du fait qu'en présence d'anhydride acétique **6** ne s'acyle pas dans le DMF, nous pensons que **10** est acylé avant le premier transfert électronique sur l'azote le plus basique de la molécule; par contre la formation de **11** est plus facilement explicable par une acylation postérieure aux transferts électroniques (ECEC).

B. PYRAZINO [2.3-*b*] PYRAZINES. — Entre pH 1 et 13, les dérivés **3** et **4** présentent en milieu eau-méthanol (50-50 en volume) une vague de 2 F de $E_{1/2}$ variant avec le pH; elle est suivie d'une deuxième vague (de 4 F environ) jusqu'à pH 10. Le composé **5** est insoluble en milieu hydro-organique; dans l'acétonitrile contenant H_2SO_4 0,1 N **5** présente également une vague de 2 F suivie d'une vague de 4 F.

Des électrolyses au niveau du premier palier ont permis d'isoler les dérivés dihydro-1.4 (ou -5.8) dans le cas de **4** et **5** et un mélange de dérivé dihydro-1.4 (ou -5.8) et d'un dimère dans le cas de **3**.

Des électrolyses préparatives au niveau du deuxième palier fournissent dans le cas de **3** et **5** un composé hexahydrogéné dont la structure est en cours d'étude.

(*) Séance du 20 décembre 1976.

(1) J. Pinson, J.-P. M'Packo, N. Vinot, J. Armand et Ph. Bassinet, *Can. J. Chem*, 50, (10), 1972, p. 1581.
(2) J. Armand, K. Chekir et J. Pinson, *Can, J. Chem*, 52, (23), 1974, p. 3971.
(3) J. Armand, K. Chekir, J. Pinson et N. Vinot, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 547.
(4) H. Lund et J. Simonet, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1387.

Laboratoire de Physicochimie des solutions,
Université de Paris VI,
Bât. F,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité des difluoro- et phénylhalogénogermylènes vis-à-vis de divers systèmes conjugués.* Note (*) de **Pierre Rivière, Jacques Satgé** et **Annie Castel**, présentée par M. Henri Normant.

Les difluoro- et phénylhalogénogermylènes PhGeX (X = Cl, F) conduisent par action sur les diènes et triènes conjugués, respectivement, à des réactions de cyclo-addition en 1-4 ou 1-6.

Dans l'action de ces mêmes espèces divalentes sur les systèmes carbonylés éthyléniques conjugués, l'attaque électrophile des germylènes sur le carbonyle semble être l'étape initiale des processus de condensation 1-2 et 1-4.

La structure des oligomères obtenus dans ces dernières réactions a été établie par voies physico-chimique et chimique. Leur réduction par $LiAlH_4$ conduit à des alcools et diols hydrogermaniés.

Difluoro- and phenylhalogenogermylenes PhGeX (X = Cl, F) *react with conjugated dienes and trienes leading respectively to* 1-4 *and* 1-6 *cycloaddition reactions.*

The same divalent species react with the α-ethylenic carbonylated compounds; the first step in the 1-2 *and* 1-4 *addition process seems to be an electrophilic attack by the germylenes on to the carbonyl group. The structure of the oligomers, in these last reactions, was established by chemical and physicochemical methods. Their reduction by* $LiAlH_4$ *leads to germylated alcohols and diols.*

Par action sur les systèmes π conjugués, les germylènes peuvent, comme il a déjà été observé, conduire :

— à des additions de type 1-2 sur une insaturation avec formation principalement de polycondensats ([1]);

— ou à des cycloadditions ou polycondensations aux pôles du système conjugué [([1]), ([2])].

Nous reportons ici des réactions du difluorogermylène et des phénylfluoro- et chlorogermylènes sur les diènes et triènes conjugués, et sur les dérivés carbonylés α-éthyléniques.

Le difluorogermylène a toujours été utilisé sous forme complexée avec le dioxanne GeF_2, $C_4H_8O_2$ ([3]), les phénylhalogénogermylènes en solution dans le benzène [([4]), ([5]), ([6])].

Diènes et triènes conjugués. — Les diènes conjugués, comme le diméthylbutadiène, conduisent avec les difluoro- et phénylhalogénogermylènes ([7]) à des cycloadditions en 1-4 avec formation de germacyclopentènes. Une assez forte polymérisation du diméthylbutadiène est observée en présence de GeF_2.

F_2Ge (cycle) **1** rdt. 30 %

Le mécanisme de ces réactions est encore discuté. Le passage par un vinylgermacyclopropane instable, suivi de réarrangement ionique ou radicalaire a été postulé ([2]).

Plus récemment, Nefedov a avancé l'hypothèse d'une cycloaddition directe en 1-4 après coordination du diène sur le germylène ([8]).

TABLEAU

Principales constantes physiques et caractéristiques spectrales des dérivés isolés

Produits (*)	É (°C/mmHg)	Infrarouge (cm^{-1})	RMN $\delta . 10^{-6}$
1.	$68\text{-}70/_{10}$		$\delta_{CH_2} = 1,75$ (s)
			$\delta_{CH_3} = 1,82$ (s) (CCl_4)
2.	$70/_{25}$		$\delta_{CH_2} = 2,30$ (d.d) { J ($CH_2 = CH - CH$) = 6,5 Hz ; J ($CH_2 = CH - CH$) = 2 Hz }
			$\delta_{CH} = 5,30\text{-}6,20$ (m) (CCl_4)
3.	$160/_{10}$	$\nu_{OH} = 3\,330$; $\nu_{GeH_2} = 2\,080$	$\delta_{GeH_2} = 3,65$ (t.d) { J ($H_2C - GeH_2$) = 2 Hz ; J ($HOHC - GeH_2$) = 2 Hz }
			$\delta_{CH_2} = 1,10$ et $1,54$ (m) (C_6D_6)
			$\delta_{OCH} = 3,30$ (m)
4.	$180/_{10}$	$\nu_{OH} = 3\,330$	$\delta_{GeH_2} = \delta_{OCH} = 3,80$ (m)
		$\nu_{GeH_2} = 2\,070$	$\delta_{CH} = 1\text{-}2$ (m) (C_6D_6)
5.	$70\text{-}72/_{10}$	$\nu_{OH} = 3\,330$	$\delta_{OCH_2} = 3,74$ (t) J ($HC - CH$) = 7 Hz
		$\nu_{GeH_3} = 2\,070$	$\delta_{GeH_3} = 3,65$ (d) J ($HC - GeH$) = 2 Hz (C_6D_6)
6.	$95/_{0,3}$	$\nu_{OH} = 3\,350$	$\delta_{GeH_2} = 4,50$ (d) J ($HC - GeH$) = 2 Hz
		$\nu_{GeH_2} = 2\,055$	$\delta_{OCH_2} = 3,50$ (t) J ($CH_2 - CH_2$) = 7 Hz
			$\delta_{CH_3} = 1,10$ (d) J ($CH_3 - CH$) = 6,5 Hz (C_6D_6)

(*) Les analyses centésimales de ces dérivés sont très satisfaisantes.

La réaction de cycloaddition 1-6 de $GeCl_2$ sur l'hexatriène-1.3.5, observée par Nefedov et Kolesnikov [(9), (10)], a été reproduite dans le cas du difluorogermylène.

F_2Ge + hexatriène ⟶ F_2Ge(cycle) (16 %) + polymères

2

COMPOSÉS CARBONYLÉS α-ÉTHYLÉNIQUES. — Le difluorogermylène réagit facilement sur l'acroléïne par réaction prépondérante de polycondensation 1-2 sur le carbonyle. La réduction par $LiAlH_4$, de l'oligomère obtenu conduit à des dérivés cycliques et à des polymères issus de la condensation intermoléculaire de l'alcool éthylénique hydrogermanié formé transitoirement.

$[-GeF_2-O-CH(CH=CH_2)-]_n$ $\xrightarrow{LiAlH_4}$ n $[H_3GeCHOH-CH=CH_2]$ ⟶ $H_2Ge<$(CHOH–CH_2–CH_2)(CH_2–CH_2–CHOH)$>GeH_2$ + polymères

3

Dans le cas des phénylfluoro- et chlorogermylènes, le dérivé de polycondensation en 1-4, majoritaire, donne par réduction l'alcool saturé.

$[-Ge(Ph)(X)-O-CH=CH-CH_2-]_n$ $\xrightarrow{LiAlH_4}$ n $PhH_2GeCH_2CH_2CH_2OH$ (11)

X = Cl Rdt. 49 %

X = F Rdt. 34 %

Dans l'action du difluorogermylène sur le crotonaldéhyde, les réactions de polycondensations 1-2 et 1-4 sont observées avec formation d'oligomères de structure I et II.

$$n\,F_2Ge + n\,CH_3CH{=}CH{-}CHO \longrightarrow \left[\begin{array}{c}F\\ |\\ {-}Ge{-}O{-}\overset{CH=CH-CH_3}{\underset{H}{C}}{-}\\ |\\ F\end{array}\right]_x + \left[\begin{array}{c}F\\ |\\ {-}Ge{-}OCH{=}CH{-}\underset{CH_3}{CH}{-}\\ |\\ F\end{array}\right]_y$$

Pourcentages relatifs : (I : 75 %) (II : 25 %)

Par réduction l'oligomère I donne l'alcool éthylénique dont nous avons pu observer les deux additions inter et intramoléculaire successives conduisant respectivement à une cyclisation et à des polymères.

$$(I) \xrightarrow{LiAlH_4} x\left[H_3GeCHOH{-}CH{=}CH{-}CH_3\right] \longrightarrow \frac{x}{2}\,H_3GeCHOH{-}CH_2{-}\underset{CH_3}{CH}{-}\overset{H}{\underset{H}{Ge}}{-}CHOH{-}CH{=}CH{-}CH_3 \rightarrow \text{polymères}$$

$$\downarrow$$

$$H_2Ge\begin{array}{c}{\diagup}CHOH{-}CH_2{-}\overset{CH_3}{CH}{\diagdown}\\ {\diagdown}\underset{CH_3}{CH}{-}CH_2{-}CHOH{\diagup}\end{array}GeH_2 \quad (Rdt. 32\,\%) \quad \mathbf{4}$$

spectrométrie de masse : $M^+ : \frac{m}{e} = 293$

$$(II) \xrightarrow{LiAlH_4} y\left[H_3Ge{-}\underset{CH_3}{CH}{-}CH_2CH_2OH\right] \quad (Rdt. 11\,\%) \quad \mathbf{5}$$

Les phénylhalogénogermylènes PhXGe (X = F ou Cl) conduisent également aux oligomères de structure analogue à I (~ 35 %) et II (~ 65 %) et par réduction aux deux alcools germaniés :

$$PhH_2GeCHOH-CH=CH-CH_3 \ (^{11}) \quad \text{et} \quad PhH_2Ge-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-CH_2OH \quad \mathbf{6}$$

La réaction de cycloaddition 1-4 des germylènes sur les systèmes carbonylés éthyléniques conjugués ne peut être exclue *a priori*; cependant, nous n'avons jamais observé la formation de germa-2 oxa-l cyclopentène-4.

Le difluorogermylène et la méthylvinylcétone ne donnent aucune réaction à température ambiante. Après chauffage modéré du mélange réactionnel, on observe une polymérisation de la méthylvinylcétone.

Les phénylfluoro- et phénylchlorogermylènes ne donnent aucune réaction avec cette même cétone éthylénique.

Dans l'action de ces espèces divalentes sur les systèmes carbonylés éthyléniques conjugués, nous avons retenu comme hypothèse la plus probable l'attaque électrophile du germylène sur le carbonyle [complexation de l'espèce divalente par le centre oxygéné dur ([12])].

Le groupement aldéhyde se montre en effet toujours plus réactif vis-à-vis des germylènes que les insaturations carbone-carbone ([1]); ces dernières étant d'autant moins réactives qu'elles sont conjuguées avec des groupements attracteurs d'électron [([13], ([14])].

Le passage par les formes mésomères A et B permet d'expliquer la formation des deux structures polycondensées I et II.

n [>Ge←|O=C–C=C<] → n [:Ge–O–C⁺–C=C<] (A) ↔ n [:Ge–O–C=C–C⁺] (B)

(A) → [–Ge–O–C(–C=C<)–]$_x$ I

(B) → [–Ge–O–C=C–C–]$_y$ II

Les résultats observés dans l'addition des germylènes sur les aldéhydes éthyléniques conjugués notamment dans la compétition entre les polycondensations 1-2 et 1-4 ([15]), pourraient alors s'expliquer essentiellement par un contrôle stérique et un contrôle de charge (en particulier dans le cas de GeF_2) au niveau de l'intermédiaire réactionnel.

(*) Séance du 8 décembre 1976.

(1) P. RIVIÈRE, J. SATGÉ et A. CASTEL, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 971.
(2) J. SATGÉ, M. MASSOL et P. RIVIÈRE, *J. Organometal. Chem.*, 56, 1973, p. 1.
(3) E. L. MUETTERTIES, *Inorg. Chem.*, 1, 1962, p. 342.
(4) P. RIVIÈRE, *Thèse*, Toulouse, 1971.
(5) M. MASSOL, J. SATGÉ, P. RIVIÈRE et J. BARRAU, *J. Organometal. Chem.*, 22, 1970, p. 599.
(6) P. RIVIÈRE et J. SATGÉ, *Synth. Inorg. Metalorg. Chem.*, 1, 1971, p. 13.
(7) M. MASSOL, P. RIVIÈRE, J. BARRAU et J. SATGÉ, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 237.
(8) S. P. KOLESNIKOV, A. I. IOFFE et O. M. NEFEDOV, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. ser. Khim.*, 1975, p. 978.
(9) O. M. NEFEDOV et S. P. KOLESNIKOV, *Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. ser. Khim.*, 1971, p. 2615.
(10) O. M. NEFEDOV, S. P. KOLESNIKOV et A. I. IOFFE, *Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. ser. Khim.*, 1976, p. 619.
(11) P. RIVIÈRE et J. SATGÉ, *J. Organometal. Chem.*, 49, 1973. p. 173.
(12) P. RIVIÈRE, J. SATGÉ et A. CASTEL, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 835.
(13) E. J. BULTEN, *Thèse*, T.N.O., Utrecht, 1969.
(14) J. BARRAU, *Thèse*, Toulouse, 1973.
(15) O. EISENSTEIN, J. M. LEFOUR, C. MINOT, NGUYEN TRONG ANH et G. SOUSSAN, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1310.

Laboratoire de Chimie des Organominéraux,
Université Paul-Sabatier,
F.L.O.S. R.C.P. n° 384,
31077 *Toulouse.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'action sur les ortho-esters α-éthyléniques :* $R'-CH=CH-C(OR'')_3$, *des organométalliques saturés* (M = Mg, Li), *phényliques* (M = Mg, Li) *et allyliques* (M = Zn, Mg, Li). Note (*) de **Boun Pong Kenk, Jacques Pornet** et **Léone Miginiac**, présentée par M. Henri Normant.

Dans des conditions expérimentales usuelles, les organométalliques saturés, phényliques et allyliques conduisent facilement à une réaction de monosubstitution sur les ortho-esters α-éthyléniques. On observe généralement la formation d'un cétal (processus 1,2) et d'un acétal de cétène (processus 1,4). Les principaux facteurs influençant la compétition entre ces deux substitutions sont mis en évidence.

Saturated, phenylic and allylic organometallic compounds, react easily with α-ethylenic ortho-esters to give a mixture of a ketal (1.2 *substitution) and a ketene acetal* (1.4 *substitution). The principal factors influencing this competition are shown.*

INTRODUCTION. — L'action d'un organométallique R–M (M = Mg, Li) sur un ortho-ester $R'-C(OR'')_3$ conduit aisément à un cétal :

$$R'-C(OR'')_3+R-M \rightarrow (R)(R')C(OR'')_2$$ [(1), (2)].

Dans les conditions expérimentales usuelles, on observe la substitution d'un seul groupement OR″ et il faut opérer dans des conditions réactionnelles plus dures pour observer une seconde substitution.

Si l'on connaît de nombreux exemples de cette réaction lorsque R′ = H, alcoyle saturé, phényle, par contre le cas des ortho-esters α-éthyléniques n'a pas été étudié à notre connaissance.

Nous nous sommes donc proposé d'étudier le comportement de

$$n\text{-}C_4H_9-M\ (M = Mg, Li),\ (CH_3)_2CH-CH_2-M\ (M = Mg, Li),$$

$$C_6H_5-M\ (M = Mg, Li),\ CH_2=CH-CH_2-M\ (M = Zn, Mg, Li),$$

vis-à-vis des ortho-esters α-éthyléniques :

$$CH_2=CH-C(OC_2H_5)_3\ \mathbf{1};\quad CH_3-CH=CH-C(OC_2H_5)_3\ \mathbf{2};$$

$$C_6H_5-CH=CH-C(OC_2H_5)_3\ \mathbf{3}.$$

Puisqu'il s'agit de structures de type allylique, la réaction est susceptible de conduire à deux types de composés, un cétal **4** (substitution 1,2) et un acétal de cétène **5** (substitution 1,4) :

$$R'-\overset{4}{C}H=\overset{3}{C}H-\overset{2}{}\overset{1}{C}(OR'')(OR'')_2+R-M \rightarrow \begin{cases} R'-CH=CH-C(R)(OR'')_2 & \mathbf{4},\\ R'-CH(R)-CH=C(OR'')_2 & \mathbf{5}.\end{cases}$$

PRÉPARATION DES ORTHO-ESTERS α-ÉTHYLÉNIQUES. — Ils sont obtenus selon (3) à partir des ortho-esters saturés $R'-CH_2-CH_2-C(OC_2H_5)_3$, obtenus eux-mêmes à partir des nitriles saturés selon (2), (4) et (5) :

$$R'-CH_2-CH_2-C(OC_2H_5)_3 \xrightarrow{Br_2/pyridine} R'-CH_2-CHBr-C(OC_2H_5)_3,$$

Rdt-69/75 %.

$$R'-CH_2-CHBr-C(OC_2H_5)_3 \xrightarrow[(CH_3)_3C-OH]{(CH_3)_3C-OK} R'-CH=CH-C(OC_2H_5)_3,$$

Rdt-73/85 %.

TABLEAU

Ortho-ester	Organométallique R–M	Ortho-ester restant (%)	Substitution 1,2 : 4 (%)	Substitution 1,4 : 5 (%)	6 (%)	7 (%)	8 (%)	(%) 1,2/1,4
	C_4H_9MgBr, éther	5	16	–	4	4	24	33/67
	C_4H_9MgBr, éther, 4/1	–	19	–	11	10	36	25/75
	C_4H_9MgBr, éther Δ 7 h	–	23	–	7	7	12	47/53
	C_4H_9MgBr, THF	83	–	–	–	–	–	–
	C_4H_9MgBr, THF, +Δ 3 h	73	2	–	5	–	–	29/71
	C_4H_9MgBr, éther, 21 h ≦ 0°C	35	12	2	6	7	10	33/67
	C_4H_9MgBr, éther+5 % CuBr, 21 h ≦ 0°C	36	–	2	10	8	17	0/100
	C_4H_9Li, pentane	4	–	36	17	8	27	0/100
1.......	C_4H_9Li, éther	3	–	10	28	18	35	0/100
	$(CH_3)_2CHCH_2MgBr$, éther	–	8	–	32	–	–	20/80
	$(CH_3)_2CHCH_2Li$, pentane	–	–	–	29	15	–	0/100
	$(CH_3)_2CHCH_2Li$, éther	–	–	–	62	15	–	0/100
	C_6H_5MgBr, éther	–	–	7	51	–	–	0/100
	C_6H_5Li, éther	–	–	36	24	–	–	0/100
	$CH_2{=}CH{-}CH_2ZnBr$, THF	–	5	42	14	3	–	8/92
	$CH_2{=}CH{-}CH_2MgBr$, éther	37	8	15	10	–	–	24/76
	$CH_2{=}CH{-}CH_2MgBr$, Δ 15 h	–	16	30	14	5	–	25/75
	$CH_2{=}CH{-}CH_2Li$, THF	29	–	–	38	–	–	0/100
	C_4H_9MgBr, éther	–	34	–	12	–	–	75/25
	C_4H_9Li, pentane	18	8	–	25	–	–	24/76
	C_4H_9Li, éther	6	6	–	37	–	–	14/86
	$(CH_3)_2CHCH_2MgBr$, éther	–	12	–	18	–	–	40/60
	$(CH_3)_2CHCH_2Li$, éther	3	–	–	23	–	–	0/100
2.......	C_6H_5MgBr, éther	–	30	–	49	–	–	38/62
	C_6H_5MgBr, éther, 15°C, 5 % (CuBr, 2 P $(OC_2H_5)_3$)	–	2	41	37	–	–	3/97
	C_6H_5Li, éther	36	8	–	32	–	–	20/80
	$CH_2{=}CH{-}CH_2ZnBr$, THF	–	9	58	5	–	–	13/87
	$CH_2{=}CH{-}CH_2MgBr$, éther	–	38	19	28	–	–	45/55
	$CH_2{=}CH{-}CH_2Li$, THF	27	–	–	26	–	–	0/100
	C_4H_9MgBr, éther	–	57	–	25	–	–	69/31
	C_4H_9Li, éther	–	–	–	17	–	–	0/100
	C_6H_5MgBr, éther	–	59	–	35	–	–	62/38
3.......	C_6H_5Li, éther	11	11	–	12	–	–	48/52
	$CH_2{=}CH{-}CH_2ZnBr$, THF	5	–	47	20	–	–	0/100
	$CH_2{=}CH{-}CH_2MgBr$, éther	–	12	60	20	–	–	14/86
	$CH_2{=}CH{-}CH_2Li$, THF	10	–	–	17	13	–	0/100

4 $R'{-}CH{=}CH{-}C(R)(OC_2H_5)_2$; **5** $R'{-}CH(R){-}CH{=}C(OC_2H_5)_2$;
6 $R'{-}CH(R){-}CH_2{-}COOC_2H_5$;
7 $R'{-}CH(R){-}CH_2{-}C(OC_2H_5)_3$; **8** $[R'{-}CH(R){-}CH{=}C(OC_2H_5)_2]_2$;
$R' = H, CH_3, C_6H_5$.

ACTION DES ORGANOMÉTALLIQUES. — En théorie, l'action mole à mole doit suffire pour obtenir la substitution d'un seul groupement OC_2H_5; en pratique, nous avons obtenu des rendements moyens et il reste une quantité notable d'ortho-ester. Par contre, en utilisant 2 moles d'organométallique pour une mole d'ortho-ester et en réalisant un contact des réactifs à 20°C pendant un temps moyen de 21 h, il ne se produit quand même qu'une seule substitution et l'on observe la disparition quasi-complète de l'ortho-ester.

Résultats. — Les premières expériences effectuées nous ont montré que la réaction permettait d'isoler, à côté des produits **4** et **5** prévus, d'autres composés dérivant de l'acétal de cétène, composé très réactif (5) :

$$R'-CH(R)-CH_2-CO-OC_2H_5 \quad \mathbf{6}; \qquad R'-CH(R)-CH_2-C(OC_2H_5)_3 \quad \mathbf{7};$$
$$[R'-CH(R)=C(OC_2H_5)_2]_2 \quad \mathbf{8}.$$

Le produit **6** résulte de l'élimination d'éthylène sur **5** lors de la distillation (5); le produit **7** provient de l'addition de l'alcoolate C_2H_5OM à la double liaison de **5**, au sein du milieu réactionnel [(5), (6), (7)]; quant au produit **8**, il résulte de la dimérisation très aisée de **5** (5).

Les résultats figurant dans le tableau permettent de faire les remarques suivantes :

1° dans les conditions expérimentales moyennes choisies, la réaction a lieu aisément avec tous les organométalliques étudiés; cependant, dans le cas des magnésiens, le remplacement de l'éther par un solvant plus basique, le tétrahydrofuranne, défavorise nettement la réaction;

2° les réactions secondaires conduisant à **7** et **8** à partir de **5** se manifestent davantage dans le cas de l'ortho-ester **1** que dans celui de **2** ou **3**, la substitution par des groupements CH_3 et C_6H_5 gênant vraisemblablement ces transformations (5);

3° les magnésiens conduisent généralement aux 2 types de substitution, tandis que les lithiens (au sein du pentane ou de l'éther) conduisent exclusivement (ortho-ester **1**) ou majoritairement (ortho-esters **2** et **3**) au produit de substitution 1,4. Ces résultats sont tout à fait analogues à ceux observés par [(8), (9), (10)] lors de l'étude de l'action de magnésiens et lithiens variés sur les acétals α-éthyléniques

$$R'-CH=CH-CH(OR'')_2+R-M$$
$$\rightarrow R'-CH=CH-CH(R)-OR''+R'-CH(R)-CH=CH-OR''.$$

En outre, le bromure d'allyl-zinc conduit toujours à une proportion plus élevée de produit de réaction 1,4 que le bromure d'allyl-magnésium;

4° pour un ortho-ester donné, le rapport 1,2/1,4 observé avec les magnésiens diminue dans l'ordre $R = C_4H_9 > CH_2=CH-CH_2 > CH_2-CH(CH_3)_2 > C_6H_5$; en particulier, la ramification du groupement butyle favorise nettement le processus 1,4.

Enfin, de récentes publications [(11), (12)] ayant montré que l'action d'un magnésien sur un acétal α-éthylénique ou α-acétylénique pouvait être orientée vers le processus 1,4, en présence de Cu (I), nous avons effectué quelques essais en présence de CuBr ou de CuBr, 2 P $(OC_2H_5)_3$ (*voir* tableau). Il semble donc que les sels de Cu (I) puissent permettre également dans le cas de l'action d'un magnésien sur un ortho-ester α-éthylénique, d'orienter la substitution vers un processus 1,4 exclusif.

Conclusion. — Les organométalliques saturés (M = Mg, Li), phényliques (M = Mg, Li) et allyliques (M = Zn, Mg, Li) donnent lieu, dans des conditions expérimentales usuelles, à une réaction de mono-substitution avec les ortho-esters α-éthyléniques, avec intervention fréquente de 2 processus 1,2 et 1,4. Les principaux facteurs influençant la compétition entre ces deux types d'attaque ont été mis en évidence.

Remarque. — La structure des composés est en accord avec leurs constantes physiques, analyse élémentaire, spectres infrarouge et de RMN.

(*) Séance du 10 janvier 1977.

(1) M. S. KHARASCH et O. REINMUTH, *The Grignard Reactions of Non-metallic Substances*, Constable, London, 1964.

(2) HOUBEN-WEYL, *Methoden der Organischen Chemie*, G. THIEME, Verlag, Stuttgart, 1965, VI/3, p. 199 à 324.

(3) H. STETTER et W. UERDINGEN, *Synthesis*, 1973, p. 207.

(4) A. PINNER, *Chem. Ber.*, 16, 1883, p. 352.

(5) S. M. MCELVAIN, *Chem. Rev.*, 45, 1949, p. 453-492.

(6) S. M. MCELVAIN et L. R. MORRIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2657.

(7) R. M. ROBERTS et S. WINSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1247.

(8) R. QUELET, P. BERÇOT et J. D'ANGELO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3258.

(9) R. QUELET, C. BROQUET et J. D'ANGELO, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1316.

(10) R. QUELET et J. D'ANGELO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1503.

(11) J. F. NORMANT, A. COMMERÇON, M. BOURGAIN et J. VILLIERAS, *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 3833.

(12) A. ALEXAKIS, A. COMMERÇON, J. VILLIERAS et J. F. NORMANT, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 2313.

Laboratoire de Synthèse organique,
Groupe de Recherches de Chimie organique,
Université de Poitiers,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86022 *Poitiers,*
Vienne.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. – *Effets des électrolytes dans les solutions de tensioactifs : Étude par autodiffusion.* Note (*) de **Nicole Kamenka**, **Björn Lindman**, **Krister Fontell**, **Michèle Chorro** et **Bernard Brun**, présentée par M. Georges Champetier.

L'effet de différents électrolytes sur la liaison des contre-ions aux micelles formées par le *n*-octanoate de sodium et l'octylbenzène sulfonate de sodium a été étudié par diffusion. Pour ce dernier tensioactif les résultats sont interprétés suivant une liaison de type électrostatique simple, par contre l'addition de sels est beaucoup plus complexe dans le cas du *n*-octanoate. Nous donnons une hypothèse de travail concernant la structure de phases isotropes nouvelles dans les systèmes formés par le di-2-éthylhexylsulfosuccinate de sodium-chlorure de sodium-eau et par le *n*-octanoate de sodium-chlorure de sodium-décanol-eau.

The influence of various electrolytes on counter ion binding to sodium n-octanoate and sodium arylbenzenesulfonate micelles was studied by self-diffusion method. For the latter, the results can be interpreted by simple electrostatic binding, but are more complex in the n-octanoate case. Some working hypotheses are given concerning the structure of new isotropic phases in sodium di-2-ethylhexyl sulfosuccinate-sodium chlorure-water and sodium n-octanoate-sodium chlorure-decanol ternary systems.

Récemment, aussi bien dans les solutions d'agents tensioactifs [(1), (2)] que de polyélectrolytes (3), on a démontré une spécificité évidente de la liaison des contre-ions. La mesure du coefficient d'autodiffusion du contre-ion dans les solutions aqueuses de tensioactifs permet de déterminer le degré d'association, β, c'est-à-dire le nombre de contre-ions liés par molécule d'amphiphile présente dans les agrégats formés [(4), (5)]. On peut donc, par cette méthode, suivre l'effet de compétition de différents contre-ions ajoutés par la variation du coefficient d'autodiffusion de l'un d'eux. En effet, l'affinité relative d'une série de contre-ions donne des renseignements sur le mécanisme d'interaction de ceux-ci avec le groupement polaire de l'amphiphile. Il est évident qu'on ne peut conclure sur le degré d'affinité de divers contre-ions que si l'adjonction de sels ne modifie pas de façon notable la taille et la forme des micelles présentes en solution.

TABLEAU I

Coefficient d'autodiffusion de l'ion sodium dans les solutions de $NaC_8PhSO_3^-$ *à* 33°C *en présence de divers sels. Degré d'association de l'ion sodium aux micelles formées.*
[$NaC_8PhSO_3^-$] = 5.10^{-2} M.l^{-1} *et* [sel] = 5.10^{-2} M.l^{-1}]

$D^{Na} \times 10^5$ cm^2.s^{-1}	Sel ajouté	β
0,844	O	0,59
1,04	LiCl	0,36
1,11	NaCl	0,61
1,13	KCl	0,29
1,17	RbCl	0,26
1,30	CsCl	0,15

Nous avons choisi deux tensioactifs de groupement polaire différent, le *n*-octanoate de sodium ($NaC_7CO_2^-$) et le *n*-octylbenzène sulfonate de sodium ($NaC_8PhSO_3^-$) dont les solutions aqueuses ont déjà été étudiées.

En présence de chlorure de lithium, la solubilité du *n*-octanoate est très abaissée, par contre celle du *n*-octylbenzènesulfonate est fortement augmentée. Cette différence met en évidence une liaison spécifique du contre-ion.

Nous avons mesuré le coefficient d'autodiffusion de l'ion sodium dans les solutions aqueuses de $NaC_7CO_2^-$ et $NaC_8PhSO_3^-$ en présence de chlorure de lithium, sodium, potassium, rubidium et cesium.

Nous avons porté dans le tableau I les résultats expérimentaux obtenus dans les solutions aqueuses de NaC_8PhSO_3.

Les valeurs du degré d'association de l'ion sodium β ont été calculées en tenant compte de la diminution de la concentration critique micellaire [(6), (7), (8)] en présence de sel ajouté.

La variation relative de β en présence des divers sels montre qu'il y a libération partielle des ions sodium et que l'affinité de la liaison des divers contre-ions suit la séquence suivante :

$$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+.$$

Cette séquence correspond à la variation relative des tailles des ions hydratés, l'ion cesium ayant la plus petite taille, il semble donc que l'interaction entre les divers contre-ions et les micelles puisse s'expliquer par un modèle électrostatique simple.

Nous avons porté dans le tableau II les résultats correspondant aux solutions de $NaC_7CO_2^-$ en présence de divers sels.

Tableau II

Coefficient d'autodiffusion de l'ion sodium dans les solutions de $NaC_7CO_2^-$ *à 25°C en présence de divers sels.*
$[NaC_7CO_2^-] = 1$ M.l⁻¹ et [sel ajouté] = 1 M.l⁻¹ pour LiCl [LiCl] = 0,2 M.l⁻¹

$D^{Na} \times 10^5$ cm².s⁻¹	Sel ajouté
0,683	O
0,704	LiCl
0,703	NaCl
0,776	KCl
0,766	RbCl
0,795	CsCl

Alors que les résultats concernant les solutions de $NaC_8PhSO_3^-$ ont pu être interprétés en terme d'une compétition simple entre les divers contre-ions, la situation est plus complexe pour les solutions de $NaC_7CO_2^-$. Nous avons donc étudié la variation du coefficient d'autodiffusion de l'ion sodium dans des solutions de même concentration en tensioactif en fonction de la concentration en chlorure de sodium ajouté. Le calcul du degré d'association dans ce cas fait apparaître une variation anormale qui ne peut être interprétée suivant une liaison des contre-ions à des agrégats invariables en taille et en forme. Il serait donc important de déterminer l'évolution éventuelle de la structure de ces solutions par exemple en déterminant le coefficient d'autodiffusion d'un ion ne participant pas à l'agrégation, en l'occurence l'ion chlorure. Des études sont en cours au laboratoire pour mesurer directement le coefficient d'autodiffusion des micelles de

$NaC_7CO_2^-$, en effet d'autres méthodes ont montré que la présence de sels entraîne une modification de la phase micellaire [(9), (10)].

Il est bien établi que l'adjonction de sel même en faible quantité entraîne l'apparition de nouvelles phases. Ainsi lorsqu'on ajoute du chlorure de sodium au système binaire formé par le di-2-éthylhexylsulfosuccinate de sodium (AOT) et l'eau (11) ou au système ternaire formé par le *n*-octanoate, le décanol et l'eau (résultats non publiés), il s'établit de nouvelles phases isotropes. Ces solutions isotropes ont été peu étudiées et on ne connaît rien de leur structure.

Dans le ternaire AOT-NaCl-eau, nous nous sommes intéressés à la nouvelle phase isotrope : sa région d'existence est une bande étroite parallèle à l'axe eau-AOT du diagramme triangulaire, elle contient à peu près 1,6 % de NaCl tandis que la quantité en AOT varie de 3 à 58 % et celle de l'eau de 40 à 95 %. Il semble qu'il existe en solution des agrégats de grande taille.

Les résultats concernant ce système sont portés dans le tableau III.

TABLEAU III

Coefficient d'autodiffusion de l'ion sodium dans la phase isotrope du ternaire AOT-NaCl-eau *en fonction de la composition des solutions* $t = 25°C$.
Les concentrations sont exprimées en pourcentage pondéral

$D^{Na} \times 10^5$ $cm^2.s^{-1}$	AOT (%)	NaCl (%)	H_2O (%)
0,453	15	1,65	83,35
0,377	30	1,635	68,36
0,239	49,96	1,74	48,3

Pour une solution du système NaC_7CO_2-NaCl-décanol-eau de composition respective 9,25, 2,065, 26,45, 62,21 %, on a trouvé $D^{Na} = 0,403.10^{-5}$ $cm^2.s^{-1}$.

Dans tous les cas les valeurs de D^{Na} obtenues sont au moins 10 fois plus grandes que celles du coefficient d'autodiffusion du sodium dans les solutions de type inverse (12), par contre elles sont légèrement plus faibles que celles obtenues dans les solutions aqueuses de type normal (4). Ceci prouve qu'il est impossible que les ions sodium soient bloqués dans le centre aqueux d'agrégats de type inverse. La plupart des ions sodium se trouvent dans le milieu aqueux continu. Si l'on calcule le degré d'association apparent, on trouve des valeurs proches de l'unité qui seraient compatibles avec un modèle d'agrégats de type vésiculaire. Cette hypothèse est à vérifier par des expériences complémentaires.

Par la méthode d'autodiffusion il semble que nous avons la possibilité d'élucider la structure de nouvelles phases isotropes telle que celle décrite ci-dessus. Nous comptons étendre cette étude à la « surfactant phase » récemment mise en évidence par Shinoda (13) et Friberg (14), l'intérêt de cette nouvelle phase est sa ressemblance avec les micro-émulsions. Si la structure hypothétique de la phase est telle qu'il existe des régions aqueuses continues et des régions organiques continues séparées par les molécules d'amphiphiles, les coefficients d'autodiffusion de toutes les entités cinétiques, l'eau, le composé organique, les contre ions doivent être du même ordre de grandeur que ceux des solutions simples.

(*) Séance du 10 janvier 1977.

(1) P. Mukerjee, K. J. Mysels et P. Kapauan, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 4166.
(2) B. Lindman, G. Lindblom, H. Wennerström et H. Gustavsson, in *Micellization, Solubilization and Microemulsions* (K. L. Mittal, éd.) Plenum Press (in press).
(3) E. Selegny (éd.), *Polyelectrolytes*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1974, e. g. articles de U. P. Strauss, p. 79 et H. P. Gregor, p. 87.
(4) B. Lindman et B. Brun, *J. Colloid and Interface Sc.*, 42, 1973, p. 388.
(5) N. Kamenka, B. Brun et B. Lindman, *Comptes rendus du VIIe congrès international des dérivés tensioactifs*, 1976, Moscou.
(6) M. Chorro, D.E.A., Montpellier, 1976.
(7) M. L. Corrin et W. D. Harkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 679.
(8) K. Shinoda, *Colloidal Surfactants*, Academic Press, New York, 1963.
(9) P. Ekwall, L. Mandell et K. Fontell, *Comptes rendus du VIIe congrès international des dérivés tensioactifs*, 1976, Moscou.
(10) J. B. Rosenholm et B. Lindman, *J. Colloid Interface Sc.* (sous presse).
(11) K. Fontell, A.C.S., Symposium series, 9, 1975, p. 270.
(12) N. Kamenka, H. Fabre et B. Lindman, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 1045.
(13) H. Saito et K. Shinoda, *J. Colloid and Interface Sc.*, 32, 1970, p. 649.
(14) S. Friberg, I. Lapczynska, G. Gillberg, *J. Colloid Interface Sc.*, 56, 1976, p. 19.

B. L. et K. F. :
Department of Physical Chemistry 2,
The Lund Institute of Technology,
Chemical Center,
P.O.B. 740,
S 22007 Lund 7, *Suède*

et

N. K., M. C. et B. B. :
Laboratoire des Interactions moléculaires,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de cations étrangers sur l'obtention et la stabilité des variétés cristallines et vitreuse de l'orthoborate de bismuth* $BiBO_3$ [1]. Note (*) de **Marie-Jeanne Pottier**, **Ursula Schroder** et **Pierre Tarte**, présentée par M. Jean Wyart.

Les trois formes (cristallines et vitreuse) de $BiBO_3$ peuvent être stabilisées ou non lors du remplacement d'un faible pourcentage (2 à 5 % molaire) de bismuth par un cation étranger généralement trivalent. En général, les cations de faible rayon ionique stabilisent la forme vitreuse et la forme cristalline I (basse température); les cations de grand rayon ionique déstabilisent la forme vitreuse et la forme I mais stabilisent la forme cristalline II (forme haute température).

The three forms (crystalline and vitreous) of $BiBO_3$ *may or may not be stabilized when a small amount (2 or 5 mole per cent) of bismuth is replaced by another trivalent cation. Small cations stabilize the glass and the crystalline form I (low temperature form); large cations have a deleterious influence on glass and crystalline form I, but stabilize the crystalline form II (high temperature form).*

Il a été montré récemment qu'un traitement thermique approprié d'un verre de composition Bi_2O_3. B_2O_3 permet d'obtenir, suivant les conditions opératoires, deux variétés cristallines de l'orthoborate de bismuth $BiBO_3$. Outre son polymorphisme, ce composé présente la particularité d'être métastable : la cristallisation de $BiBO_3$ est suivie d'une décomposition chimique si le traitement thermique est suffisamment long (quelques heures à quelques jours suivant la température) [2].

Nous avons étudié comment varient ces propriétés lorsque l'on remplace une faible quantité (2 ou 5 % molaire) de bismuth par un autre élément, généralement trivalent (Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+}, In^{3+}, Y^{3+}, Yb^{3+}, Er^{3+}, Gd^{3+}, Nd^{3+}, La^{3+}, Pb^{2+}) [3].

La présente Note examine brièvement les points suivants :

1° la stabilisation ou la déstabilisation de la phase vitreuse lors d'un traitement thermique à 500°C;

2° l'obtention sélective de l'une ou l'autre des deux variétés cristallines;

3° l'influence du cation substituant sur le caractère métastable des phases cristallines.

PRÉPARATION ET TRAITEMENT THERMIQUE DES PHASES ÉTUDIÉES. — Des quantités d'oxyde de bismuth Bi_2O_3, d'acide borique H_3BO_3 et d'oxyde ou d'hydroxyde de métal X correspondant aux compositions $Bi_{1-y}X_yBO_3$ (y = 0,02 ou 0,05) sont progressivement portées, en creuset de platine, à une température de 800°C. Cette température assure la formation d'une phase liquide homogène. Deux types de traitements sont appliqués à cette phase liquide :

1° le creuset est retiré du four à 800°C (trempe à l'air). Compte tenu des faibles quantités traitées (de l'ordre de 1 g), le retour à la température ordinaire se réalise en quelques minutes. Dans le cas de $BiBO_3$ pur, ce traitement permet d'obtenir la phase vitreuse;

2° le creuset est laissé dans le four, dont on coupe l'alimentation électrique. Le retour au voisinage de la température ordinaire s'effectue en une dizaine d'heures. Ce procédé, que nous qualifierons de « *dévitrification lente* », a permis d'obtenir la variété cristalline I de $BiBO_3$ [2].

Un second procédé de dévitrification, qualifié de « *dévitrification rapide* », correspond au mode opératoire suivant : la phase vitreuse obtenue par trempe est broyée et introduite dans un four préalablement porté à 500°C. Des prélèvements sont effectués à intervalles

de temps réguliers afin de suivre l'évolution de la phase vitreuse initiale. Dans le cas de $BiBO_3$ pur, ce procédé conduit en 5 mn environ à la forme cristalline II.

Dans tous les cas, la nature des phases obtenues est caractérisée par diffraction des rayons X et par spectrométrie infrarouge.

Résultats. — Stabilisation ou déstabilisation de la phase vitreuse. — Les cations de faible rayon ionique : Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr (celui-ci très probablement sous forme de chromate VI) stabilisent la phase vitreuse; cet effet stabilisateur augmente quand on passe de 2 à 5 % de cation substituant. Il est vraisemblable (mais ce point reste à prouver dans le cas actuel) que ces petits cations forment avec l'oxygène des groupes tétraédriques XO_4 dont l'influence stabilisatrice sur les verres est bien connue.

Par contre, les cations de grand rayon ionique (Sc, Y, Yb, Er, In, Gd, Nd) présentent un effet déstabilisant, d'autant plus grand que le pourcentage introduit est élevé (dans certains cas, la trempe à l'air ne permet plus d'obtenir la phase vitreuse pure).

Les cations La^{3+} et Pb^{2+} déstabilisent à faible pourcentage (2 %), mais stabilisent à 5 %. Une étude supplémentaire détaillée est en cours afin de déterminer s'il existe un éventuel domaine de stabilisation du verre.

Nature des formes cristallines obtenues par dévitrification. Passage d'une forme à l'autre. — La forme obtenue par dévitrification rapide de la phase vitreuse à 500°C coïncide dans tous les cas avec la forme II du $BiBO_3$, obtenue dans les mêmes conditions.

Par contre, celle obtenue par dévitrification lente diffère suivant la nature du cation étranger :

— les composés $Bi_{1-y}X_yBO_3$, où X représente un cation donnant lieu à des liaisons X—O courtes, donnent de préférence la forme I, obtenue dans les mêmes conditions pour $BiBO_3$;

— les composés $Bi_{1-y}X_yBO_3$, où X représente un cation donnant lieu à des liaisons X—O relativement longues donnent de préférence la forme II, et ceci d'autant plus facilement que le pourcentage en cation est élevé.

Il faut cependant signaler le comportement anormal des composés de Yb et In, qui donnent à nouveau la forme I quand le pourcentage en cations augmente. Une étude plus approfondie de ces cas particuliers est en cours.

L'ensemble de ces résultats suggère que la forme I, favorisée par des liaisons X—O courtes, est une forme plus dense que la forme II, favorisée par des liaisons X—O longues.

Cette hypothèse est en accord avec les données relatives à l'influence de la température sur les formes I et II.

A 500°C, nous avons constaté que, quelles que soient les conditions d'obtention des différentes formes, quels que soient la nature et le pourcentage du cation introduit, qu'il y ait ou non similitude entre les formes obtenues par dévitrification « lente » ou « rapide », on assiste toujours à un passage de la forme I vers la forme II, et jamais de la forme II vers la forme I.

L'étude de l'évolution des formes à température ordinaire, bien que cette évolution soit relativement lente, suggère par contre le passage progressif de la forme II à la forme I.

Toutefois, par suite de la lenteur de cette transformation, nous ne disposons actuellement que d'un nombre restreint d'observations. Néanmoins, l'ensemble des données existantes suggère fortement que la forme I de $BiBO_3$ est une variété basse température, plus dense que la forme II (variété haute température).

Décomposition chimique : caractère métastable des phases obtenues. — Dans le cas de $BiBO_3$ pur, la forme II portée à 500°C pendant 3 jours subit une décomposition totale; le résultat est le même si l'on part de la forme I, qui se transforme rapidement en formeII à cette température.

Un comportement similaire (décomposition totale, quelle que soit la forme de départ) est observé lors du remplacement d'un peu de bismuth par du fer ou du chrome.

Par contre, le remplacement Bi–Al conduit à un comportement plus complexe si l'on part de la forme I : on obtient après 3 jours à 500°C un mélange des deux formes (I et II) et de produits de décomposition. Ce résultat confirme la stabilisation de la forme I (par rapport à la forme II) par l'aluminium, et suggère que la forme I est chimiquement plus stable que la forme II. En effet, si l'on répète le même traitement thermique, mais en partant de la forme II, on observe une décomposition totale.

Nous pouvons en conclure que la forme II de $BiBO_3$ n'est *pas* stabilisée (vis-à-vis de la décomposition chimique) par le remplacement Bi–X, où X est un cation de faible rayon ionique. Par contre, lorsque X est un cation de grand rayon ionique (La, Nd, Gd), on observe pour un même taux de remplacement une augmentation importante de la stabilité de la phase II : la décomposition est nulle ou très faible après 3 jours à 500°C.

En conclusion. — Le composé $BiBO_3$ existe sous trois formes (2 formes cristallines et une forme vitreuse), toutes trois métastables à 500°C, mais qui peuvent être stabilisées ou non par le remplacement de quelques pour-cents molaires de bismuth par un cation étranger, généralement trivalent.

Les cations de faible rayon ionique (Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{6+}) stabilisent la forme vitreuse et la forme cristalline I (basse température). Ils n'augmentent pas la stabilité chimique de la forme II.

Les cations de grand rayon ionique (lanthanides, par exemple), en général, déstabilisent la forme vitreuse et la forme I, mais stabilisent la forme II, aussi bien du point de vue transformation polymorphe que du point de vue décomposition chimique.

(*) Séance du 10 janvier 1977.
(1) Le F.N.R.S. a accordé une aide financière à notre laboratoire.
(2) M.-J. Pottier, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 83 (7, 8), 1974, p. 235-238.
(3) U. Schroder, *Mémoire de Licence*, Liège, 1976.

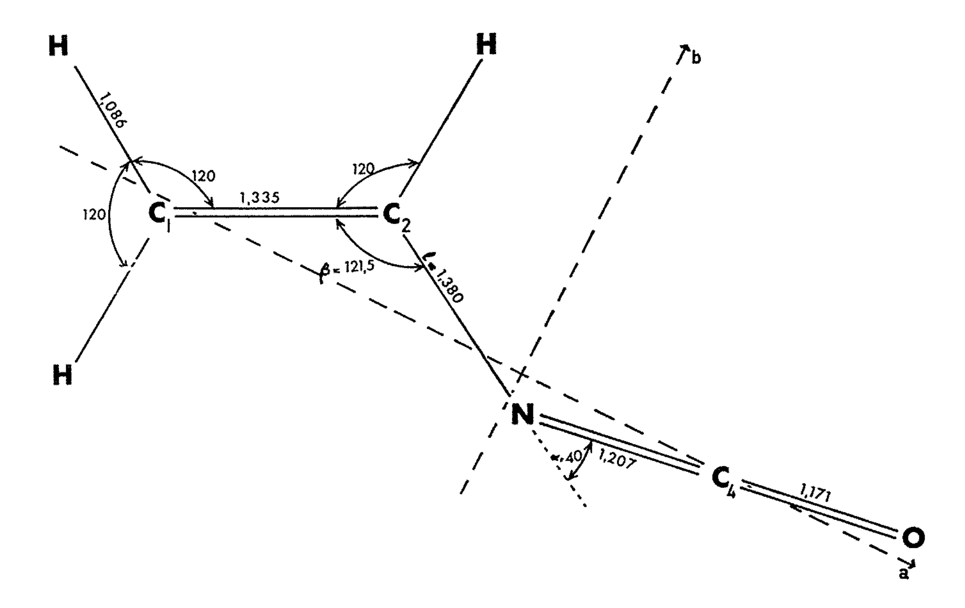
Université de Liège,
Institut de Chimie,
B-4000 *Sart Tilman par Liège* 1,
Belgique.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectre micro-onde de la molécule d'isocyanate de vinyle* (1). Note (*) de **Alain Bouchy** et **Georges Roussy**, transmise par M. Jean Barriol.

L'analyse du spectre micro-onde de rotation de l'isocynate de vinyle montre l'existence d'une forme *trans* et confirme l'inclinaison du groupement NCO d'un angle de 140° par rapport à la liaison C_2 N. L'angle $C_1=C_2-N$ et la longueur de la liaison C_2 N sont calculés à partir des valeurs des moments principaux d'inertie trouvés.

The vinylisocyanate microwave spectrum analysis proves the existence of a trans *configuration and points out a tilt of* N=C *bond from the* C_2-N *one. The* $C_1=C_2-N$ *angle and* C_2-N *bond length are calculated from the principal moments of inertia.*

L'analyse de spectres de rotation de plusieurs molécules isocyanates (RNCO) [(2), (3), (4)] démontre que le groupement isocyanate NCO est linéaire mais qu'il est incliné, en général, d'un angle voisin de 140° avec la liaison R–N. L'étude du spectre micro-onde



de la molécule d'isocyanate de vinyle confirme sans ambiguïté ce résultat, contrairement à ce que laissaient prévoir divers résultats d'infrarouge et Raman, de mesures de moment dipolaire et même certains calculs théoriques.

SPECTRE MICRO-ONDE. — L'isocyanate de vinyle a été préparé suivant la méthode proposée par Hart (5). Le produit se polymérise rapidement malgré la présence de dinitrobenzène qui joue le rôle d'inhibiteur de polymérisation.

Les spectres micro-ondes ont été observés à une température moyenne de –60°C, à une pression de 10 à 40 mTorr, dans le domaine de fréquences 8-40 GHz. On a vérifié, avec un échantillon test, que la présence de dinitrobenzène n'est pas gênante dans cette

expérience car les masses moléculaires et les pressions de vapeur saturantes des deux produits sont suffisamment différentes pour que l'on puisse introduire l'isocyanate de vinyle sélectivement dans la cellule.

TABLEAU I

Vinyle NCO Trans (fréquences exprimées en mégahertz)

	F_{mes}	F_{calc}	Contribution de la distorsion centrifuge	δ (MHz) calc−exp
$3_{13} \rightarrow 4_{14}$	18 954,31	18 954,42	0,00	0,11
$3_{03} \rightarrow 4_{04}$	19 135,80	19 135,95	0,00	0,15
$3_{12} \rightarrow 4_{13}$	19 319,27	19 319,33	0,00	0,06
$4_{14} \rightarrow 5_{15}$	23 692,59	23 692,79	−0,03	0,20
$4_{04} \rightarrow 5_{05}$	23 918,93	23 919,08	−0,08	0,15
$4_{13} \rightarrow 5_{14}$	24 148,60	24 148,93	−0,03	0,33
$5_{15} \rightarrow 6_{16}$	28 430,79	28 431,01	−0,07	0,22
$5_{05} \rightarrow 6_{06}$	28 701,54	28 701,64	−0,14	0,10
$5_{14} \rightarrow 6_{15}$	28 978,22	28 978,36	−0,08	0,14
$6_{16} \rightarrow 7_{17}$	33 168,80	33 169,04	−0,14	0,24
$6_{06} \rightarrow 7_{07}$	33 483,46	33 483,52	−0,22	0,06
$6_{15} \rightarrow 7_{16}$	33 807,37	33 807,61	−0,15	0,24
$7_{17} \rightarrow 8_{18}$	37 906,55	37 906,85	−0,23	0,30
$7_{07} \rightarrow 8_{08}$	38 264,57	38 264,59	−0,32	0,02
$7_{16} \rightarrow 8_{17}$	38 636,33	38 636,64	−0,25	0,31
$5_{23} \rightarrow 6_{24}$	28 708,86	28 709,12	+0,11	0,26
$5_{24} \rightarrow 6_{25}$	28 705,48	28 705,26	+0,11	−0,22
$5_{32} \rightarrow 6_{33}$	28 707,40	28 706,68	+0,42	−0,72
$6_{25} \rightarrow 7_{26}$	33 489,26	33 489,13	+0,07	−0,13
$6_{24} \rightarrow 7_{25}$	33 494,97	33 495,32	+0,07	0,35
$7_{26} \rightarrow 8_{27}$	38 272,95	38 272,85	+0,01	−0,10
$7_{25} \rightarrow 8_{26}$	38 281,64	38 282,13	+0,01	0,49
$5_{41} \rightarrow 6_{42}$	28 707,40	28 706,88	+0,86	−0,52
$6_{60} \rightarrow 7_{61}$	33 492,85	33 492,62	+2,39	−0,23
$6_{51} \rightarrow 7_{52}$	33 491,93	33 491,91	+1,60	−0,03
$6_{42} \rightarrow 7_{43}$	33 491,93	33 491,41	+0,94	−0,52
$6_{33} \rightarrow 7_{34}$	33 491,93	33 491,28	+0,44	−0,65
$7_{70} \rightarrow 8_{71}$	38 277,68	38 278,27	+3,74	+0,59
$7_{61} \rightarrow 8_{62}$	38 276,68	38 277,27	+2,66	0,59
$7_{52} \rightarrow 8_{53}$	38 276,68	38 276,48	+1,75	−0,20
$7_{43} \rightarrow 8_{44}$	38 276,68	38 275,97	+1,00	−0,71
$7_{34} \rightarrow 8_{35}$	38 276,68	38 275,95	+0,42	−0,73

Le spectre micro-onde est principalement constitué de raies du type ${}^{a}R_{01}$; 32 transitions de ce type ont été identifiées (tableau I). Les valeurs des constantes de rotation qui rendent compte du spectre observé dans l'approximation du rotateur rigide sont données dans le tableau II. La distorsion centrifuge est faible comme le prouvent les valeurs des coefficients de distorsion centrifuge (*voir* tableau II) qui ont été déterminées après optimisation par moindres carrés des erreurs sur les fréquences mesurées. Il y a lieu de noter que la convergence de l'optimisation n'est pas rapide à cause de la valeur importante de A et que l'erreur statistique donnée pour cette grandeur est certainement de ce fait exagérée.

GÉOMÉTRIE PROBABLE. — La valeur du défaut d'inertie Δ donnée dans le tableau II apporte la preuve que le rotateur identifié correspond à une molécule plane. Les valeurs obtenues pour A, B et C sont suffisamment proches de celles calculées à partir d'une géométrie fixée *a priori* de l'isocyanate de vinyle dans une configuration *trans* pour conclure que le rotateur identifié correspond à cette forme. La molécule étant plane, seuls deux paramètres structuraux du type « r_0 » peuvent être déterminés à partir des trois valeurs expérimentales des moments principaux d'inertie trouvés. Supposant connus les paramètres du groupement vinylique (6) et les distances N=C et C=O [(2), (3)], on peut calculer les paramètres désignés par l et β sur la figure. On trouve :

TABLEAU II

Constantes de rotation

(a)	(b)
A = 58 500 ± 3 000 MHz	A″ = 58 900 ± 2 900 MHz
B = 2 437,74 ± 0,04 »	B″ = 2 437,75 ± 0,13 »
C = 2 346,51 ± 0,04 »	C″ = 2 346,52 ± 0,13 »
$\Delta = I_c - I_a - I_b$	$\Delta_J < 0,2$ kHz
= −0,6 ± 0,4 u. m. a Å²	$\Delta_{JK} = -5,2 \pm 0,8$ kHz
	$\delta_J < 0,4$ kHz

(*a*) Dans l'approximation rigide. (*b*) En tenant compte de la distorsion centrifuge.

$$l = 1,380 \pm 0,005\ \text{Å}, \qquad \beta = 121,5 \pm 0,5°.$$

Ces valeurs sont tout à fait compatibles avec celles qui ont été obtenues pour l'isocyanate de méthyle (2) (l = 1,437 Å) et l'isocyanate de phényle (3) (l = 1,370 Å) et pour les composés vinyliques monosubstitués (6). Cette cohérence des résultats garantit que la valeur de α supposée égale à 40° est tout à fait convenable.

L'analyse de l'effet Stark nous a permis de déterminer également les valeurs des composantes du moment dipolaire sur les axes principaux d'inertie $\mu_a = 2,00 \pm 0,02$ D, $\mu_b = 0,70 \pm 0,02$ D.

Le spectre micro-onde du produit révèle aussi l'existence d'un autre isomère, vraisemblablement *cis*.

(*) Séance du 17 janvier 1977.

(1) Ce travail couvrira en partie la thèse de A. Bouchy.

(2) R. G. LETT et W. H. FLYGARE, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 4730.

(3) A. BOUCHY et G. ROUSSY, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 143.

(4) A. BOUCHY et G. ROUSSY, *J. Mol. Spectrosc.* (à paraître).

(5) R. HART, *Bull. Soc. chim. Belg.*, 65, 1956, p. 291.

(6) B. STARCK, *Bibliographie mikrowellenspektroskopischer Untersuchungen*, III-IV, Sekt. für Struckturdokumentation, Universität Ulm, 1975.

Laboratoire de Chimie Théorique,
Université de Nancy I,
Case Officielle n° 140,
E.R.A. n° 22 du C.N.R.S,
54037 *Nancy Cedex.*

PHYSICOCHIMIE. — *Influence des hétérogénéités microstructurales d'un alliage fer-chrome à 9 % en poids de chrome sur le domaine d'activité des courbes potentiocinétiques tracées à potentiels croissants et décroissants.* Note (*) de **Danièle Bouchet**, **Louisette Priester** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Paul Bastien.

Dans le cas d'un alliage fer-chrome à 9 % en poids de chrome, la comparaison des courbes de polarisation anodique tracées en potentiels croissants, puis décroissants, à partir du domaine de passivation ou après avoir traversé le domaine de transpassivité, permet de mettre en évidence l'influence respective sur ces courbes, des microhétérogénéités structurales et de composition, telles que précipitation, zones déchromées et ségrégations d'impuretés.

For an Iron-Chromium alloy with 9 wt % Cr, *comparison of anodic polarization curves plotted for increasing, and then decreasing potentials from the passive region of after having crossed the transpassive region, permits us to reveal the respective influence on these curves, of the structural and compositional microheterogeneities such as precipitation, chromium-depleted areas and impurities segregation.*

Le tracé des courbes potentiocinétiques des alliages Fe-Cr (0–12 % Cr) à très faibles teneurs en impuretés, et la liaison avec l'observation de la microstructure, nous ont permis de montrer la très grande complexité du comportement électrochimique de ces alliages ([1]). Le but de cette Note est, d'une part, de compléter ces premières constatations en dégageant mieux l'influence des hétérogénéités structurales sur le tracé de la courbe anodique dans le sens des potentiels croissants, (courbe « aller »), d'autre part, de montrer que les expériences suivantes apportent des précisions intéressantes :

— tracé de la courbe « retour » dans le sens des potentiels décroissants aussitôt après le tracé de la courbe « aller » jusqu'au domaine de passivation, ceci pour étudier le rôle des hétérogénéités de composition en chrome sur la destruction de la couche passivante ([2]);

TABLEAU

Caractéristiques microstructurales en fonction des différents traitements thermiques de l'alliage à 9 % Cr

	A	B	C	D
Traitements thermiques.........	1 200°C+trempe	1 200°C+trempe laminage 60 % 780°C 5 jours +trempe	1 000°C +refroidissement lent	1 200°C+trempe 550°C, 15 mn +trempe (sensibilisation)
Microstructures...	Martensite en lattes	Ferrite	Ferrite	Martensite revenue
Précipitation (carbures, nitrures, oxycarbures)....	Non détectable en microscopie électronique	Oui	Oui+agrégats A (Cr_2N) ([1])	Oui
Zones déchromées.	Non	Non	Oui (moins que D)	Oui
Ségrégation.......	Non	Ségrégation de C dans les « double-interfaces » ([5]) (B et C)		Non

— tracé de la courbe « retour » aussitôt après le tracé de la courbe « aller » jusqu'à la fin du domaine de transpassivité; en effet, les précipités riches en chrome sont alors dissous totalement, ce qui accroît l'aire des zones déchromées.

L'alliage à 9 % de chrome présente tous les phénomènes complexes liés aux alliages à faible teneur en chrome, son comportement étant intermédiaire entre celui du type fer (< 7 % Cr) et celui du type chrome (> 10 % Cr). Les teneurs en impuretés de l'alliage étudié sont : $C = 90.10^{-6}$; $N = 150.10^{-6}$; $O = 500.10^{-6}$. Les traitements thermiques et les caractéristiques microstructurales influant sur les courbes potentiocinétiques sont groupés dans le tableau. Les conditions opératoires ([1]) sont : milieu : H_2SO_4 7 N désaéré; vitesse de déroulement : 2 V/h; aire de l'échantillon : 0,5 cm^2, 15 mn d'activation à −750 mV/ECS avant le début de l'expérience.

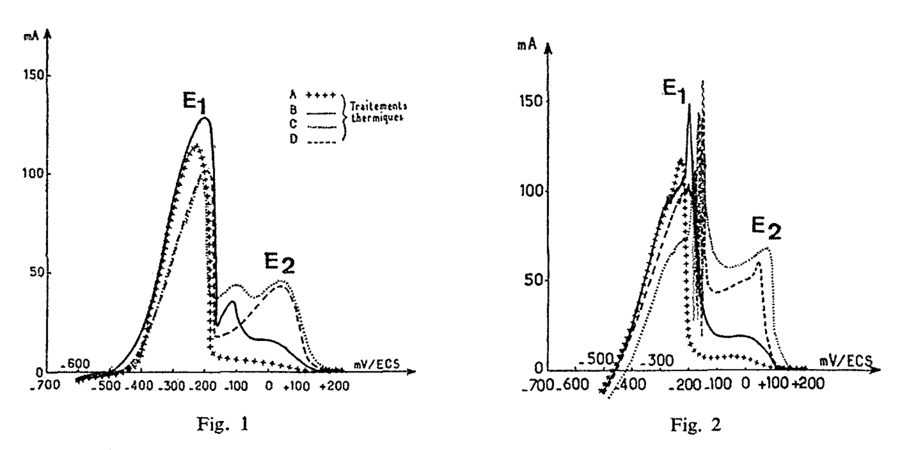


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Courbes de polarisation anodique (tracées dans le sens des potentiels croissants) d'un alliage à 9 % Cr ayant subi différents traitements thermiques.

Fig. 2. — Courbes de polarisation « retour » tracées immédiatement après les courbes « aller » effectuées jusqu'au domaine de passivation (+ 400 mV/ECS). Comparer à la figure 1.

TRACÉ DES COURBES « ALLER » (*fig.* 1). — L'échantillon A, homogène en chrome, se passive très facilement et a un comportement caractéristique de celui du chrome. Le second pic présente l'intensité la plus élevée pour les traitements C et D. Il apparaît un pic intermédiaire pour les traitements B et D.

Le premier pic correspond à une attaque généralisée de la matrice révélée en microscopie à balayage ([3]); il est donc représentatif de la teneur moyenne en chrome de l'alliage.

Après ce premier pic, débutent les premiers stades de la passivation ou « prépassivation » ([4]), influencée par la présence d'hétérogénéités dans la microstructure. Le tracé des courbes potentiocinétiques, dans les mêmes conditions, sur des carbures et des nitrures synthétiques a montré que les précipités eux-mêmes ne pouvaient pas intervenir directement sur les courbes anodiques dans ce domaine de potentiels, en raison de l'intensité trop faible relevée pour ces composés. Le pic intermédiaire intervient pour les traitements B et C qui, seuls, font apparaître dans l'alliage des « double-interfaces » (*fig.* 4) sièges d'une ségrégation de carbone, mise en évidence par autoradiographie du ^{14}C ([5]). Le carbone en solution solide diminuant l'activité du chrome, il semble donc que ces zones soient

responsables de la formation de ce pic, soit par attaque préférentielle, soit parce qu'elles rendent la formation de la couche passivante plus difficile.

L'intensité très élevée du second pic, pour les échantillons C et D à zones déchromées, tend à montrer le rôle important de ces zones comme un des facteurs retardant la passivation.

TRACÉ DES COURBES « RETOUR » APRÈS PASSIVATION (*fig.* 2). — Les variations par rapport aux courbes « aller » sont les suivantes : l'intensité du second pic pour les échantillons à zones déchromées est augmentée; les pics intermédiaires disparaissent; le premier pic est légèrement dédoublé pour tous les traitements sauf A.

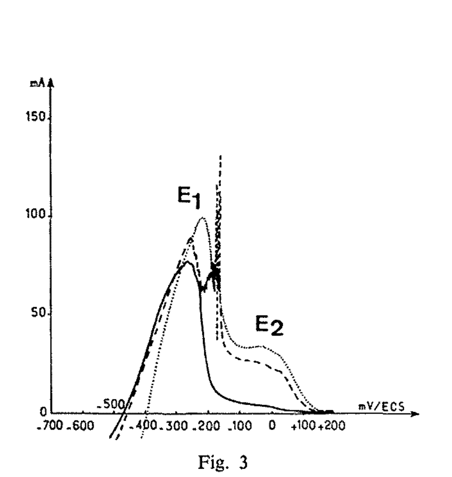


Fig. 3



Fig. 4

Fig. 3. — Courbes de polarisation « retour » tracées immédiatement après les courbes « aller » effectuées jusqu'au domaine de transpassivité (+ 1600 mV/ECS). Comparer aux figures 1 et 2.

Fig. 4. — Un aspect de « double-interface » observé sur lame mince.

L'augmentation d'intensité du second pic sur la courbe « retour » des échantillons C et D précise bien l'influence des zones déchromées sur ce pic, la couche passivante à leur niveau étant moins protectrice. Par contre, la disparition des pics intermédiaires laisse penser que l'homogénéité de la couche n'est pas affectée par la présence des zones de ségrégation. Ceci nous permet de prendre position quant aux deux hypothèses précédentes : le pic intermédiaire des courbes « aller » correspondrait à une attaque préférentielle des « double-interfaces ». Le dédoublement du premier pic sera étudié ci-dessous.

TRACÉ DES COURBES « RETOUR » APRÈS TRANSPASSIVITÉ (*fig.* 3). — Nous constatons un retour vers le comportement du type chrome avec diminution de l'intensité du second pic par rapport à la courbe « retour » après passivation. Le dédoublement du premier pic pour les échantillons à zones déchromées est très net.

Lors du « retour » après transpassivité, la traversée lente du palier de passivation forme une couche passivante plus protectrice que lors du « retour » après transpassivation, d'où une diminution de l'intensité du second pic.

Le dédoublement du premier pic, déjà présent après passivation, mais amplifié ici, peut être attribué à l'accroissement de la surface des zones déchromées résultant de la dissolution totale des précipités dans le domaine transpassif. De plus, l'écart entre les deux maximums est différent pour les traitements C et D, c'est-à-dire fonction du degré de déchromisation.

En conclusion, seule la comparaison des courbes anodiques « aller » et « retour » après passivation et/ou après transpassivité permet de différencier une précipitation accompagnée de déchromisation d'une simple ségrégation.

L'étude microstructurale approfondie que nous poursuivons sur des échantillons attaqués à potentiel contrôlé, devrait permettre de préciser deux hypothèses :

— les mêmes zones déchromées donnent lieu à différents processus électrochimiques liés respectivement au comportement actif et prépassif de l'alliage et donc à des domaines de potentiels différents;

— selon leur degré de déchromisation, des zones peuvent intervenir à des potentiels différents, mais par le même processus anodique.

(*) Séance du 17 janvier 1977.

(1) D. Bouchet, *Thèse 3e cycle*, Orsay, 1972.

(2) V. Cihal, A. Desestret, M. Froment et G. H. Wagner, *Proc. Conf. European Federation of corrosion*, Paris, 1973, p. 249.

(3) G. Moulin, L. Priester et P. Lacombe, *Mém. Sc. Rev. Mét.* (à paraître).

(4) M. S. Basiouny et S. Haruyama, *Corrosion Sc.*, 16, 1976, p. 529-540.

(5) D. Bouchet, L. Priester et P. Lacombe, *J. Microsc. Spectrosc. Electron*, 1, 1976, p. 377-389.

Laboratoire de Métallurgie physique
associé au C.N.R.S. n° 177,
Université de Paris-Sud,
Centre d'Orsay,
Bât. 413,
91405 *Orsay Cedex.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Réduction électrocatalytique de l'oxygène sur électrodes solides d'oxydes mixtes contenant des ions manganèse : cas des manganites de cuivre* $Cu_xMn_{3-x}O_4$, $0 < x < 1,8$ *en milieu légèrement acide.* Note (*) de **Hoan Nguyen Cong**, **Pierre Chartier** et **Jean Brenet**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'oxygène peut être réduit électrochimiquement, en milieu légèrement acide (pH = 6,6) sur les manganites de cuivre, $Cu_xMn_{3-x}O_4$, de type spinelle avec des vitesses au moins égales à celles obtenues sur platine pour une surtension donnée.

La réduction se fait probablement sur les sites actifs créés par les ions manganèse tétravalents, Mn^{4+}, jouant le rôle accepteur des électrons vis-à-vis du solide et celui de donneur vis-à-vis de l'oxygène adsorbé.

The oxygen is electrochemically reducible in slightly acidic medium on the copper manganites, $Cu_xMn_{3-x}O_4$, *of the spinel type with the rate of reduction which is at least equal to that on the platinum.*

The reduction is likely to occur on active sites created by the tetravalent Mn^{4+} *ions. These ions act as acceptors of electrons from the solid and as donors to the adsorbed oxygen.*

Au cours de ces dernières années, les études relatives à la réduction de l'oxygène se sont multipliées afin de trouver des matériaux d'électrodes nouveaux susceptibles d'applications dans les cellules électrochimiques.

Si de nombreux travaux sont consacrés, soit à l'étude des mécanismes de la réaction de réduction de l'oxygène sur des métaux rares, soit à la diminution des quantités de ces derniers, tels que l'argent ou le platine, dans les électrodes, peu d'entre eux concernent la recherche de catalyseurs de remplacement. Dans de telles conditions, le développement des piles à combustibles, du fait de faible disponibilité de ces métaux, est très fortement ralenti. Une partie de ce travail laisse entrevoir que le remplacement de ces métaux rares est vraisemblablement possible.

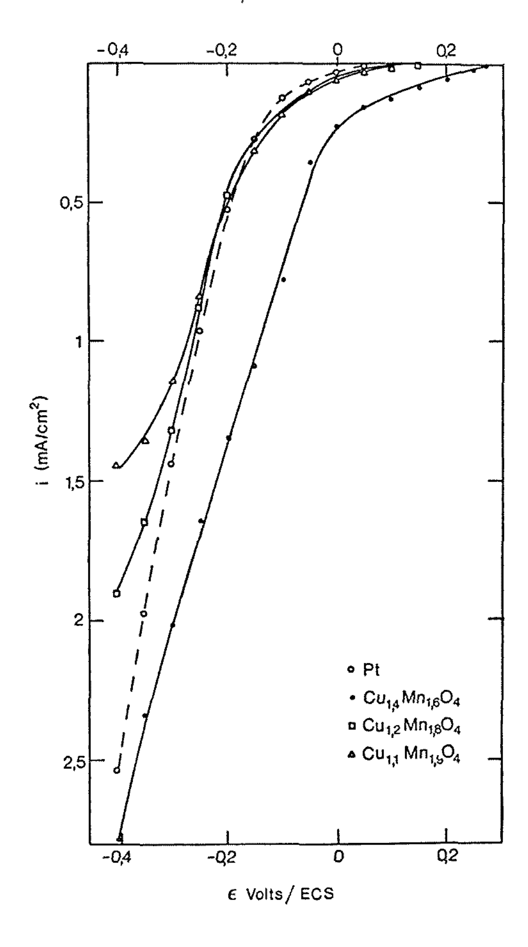
Parmi les oxydes mixtes que nous avons étudiés, ceux qui contiennent des ions manganèse ([3]), grâce aux valences multiples que peut avoir cet élément, sont susceptibles de posséder des propriétés électrocatalytiques, vis-à-vis de la réduction de l'oxygène, particulièrement intéressantes, ce que l'expérience confirme ([1]). Aucune étude, à notre connaissance, n'a été signalée jusqu'ici, en particulier pour les composés du type $Cu_xMn_{3-x}O_4$, qui est décrite ici pour la première fois ([2]).

Nous étudions la réduction de l'oxygène en milieu neutre sur des électrodes tournantes [([3]),([4])] de manganites de cuivre, avec $x = 1,1$; 1,2 et 1,4 et avec K_2SO_4, 0,5 M comme électrolyte support. Ces composés sont préparés par coprécipitation des hydroxydes mixtes de manganèse et de cuivre, suivant la méthode décrite par ailleurs [([2]), ([3])]. L'analyse des poudres obtenues par diffraction X montre que les produits $Cu_{1,2}Mn_{1,8}O_4$ et $Cu_{1,4}Mn_{1,6}O_4$ présentent une phase pure du type spinelle. Par contre, le produit $Cu_{1,1}Mn_{1,9}O_4$ présente quelques traces de CuO. Pour $CuMn_2O_4$ on observe toujours un mélange des phases cubiques spinelle et Mn_2O_3. Le paramètre « a » du réseau varie peu avec les valeurs de x : 8,35 pour $x = 1,1$ et $a = 8,30$ pour $x = 1,4$.

La résistivité de ces électrodes mesurée, par la méthode décrite [(3)'(4)] varie entre 3,13 et 5 Ω.cm, lorsque la valeur x varie de 1,4 à 1,1.

Les observations suivantes ont été faites :

1. COURBES INTENSITÉ-POTENTIEL. — La figure représente les courbes intensité-potentiel obtenues avec trois électrodes à disque tournant de $Cu_xMn_{3-x}O_4$ pour $x = 1,1$; 1,2 et 1,4 ainsi qu'avec le platine, en solution K_2SO_4 0,5 M et sous $P_{O_2} = 1$ atm. La vitesse de rotation des électrodes est fixée à 3 000 tr/mn.



On voit que sur les électrodes d'oxyde de composition $x = 1,1$ et $x = 1,2$ la réduction de l'oxygène est pratiquement aussi rapide que sur le platine jusqu'à un potentiel de −0,100 V/ECS. Aux potentiels plus négatifs, les courants cathodiques tendent à être limités, contrairement au platine sur lequel un palier de diffusion n'est pas atteint dans ce domaine de surtension. Cette limitation peut être due aux caractéristiques semi-conductrices de ces matériaux (5).

Par contre, l'électrode de composition $x = 1{,}4$ présente une remarquable activité catalytique vis-à-vis de la réduction de l'oxygène, particulièrement aux potentiels supérieurs à $-0{,}2$ V/ECS. Aux potentiels plus négatifs, la courbe de polarisation sur l'oxyde $x = 1{,}4$ tend à rejoindre celle sur platine. Dans cette région, le courant dépend de la vitesse de rotation de l'électrode, ce qui montre que le courant est partiellement dépendant des transferts de masse.

2. Influence de la teneur de cuivre. — L'augmentation de la teneur en cuivre dans les composés $Cu_xMn_{3-x}O_4$ diminue la résistivité et l'énergie d'activation ([3]). D'autre part, elle accélère la réduction de l'oxygène, ce que l'expérience confirme (*fig.*).

Nos études [([1]), ([2]), ([3])] relatives au comportement électrocatalytique de certains nombres d'oxydes mixtes montrent que l'oxygène peut être réduit électrochimiquement dans les sites actifs, des manganites de cuivre, créés par les ions Mn^{4+}. Les atomes de cuivre ajoutés, quant à eux, favorisent la formation de tels sites. Autrement dit, la teneur en Mn^{4+}, dans les composés $Cu_xMn_{3-x}O_0$, croît avec x.

Les résultats expérimentaux représentés dans le tableau mettent en évidence la variation de la vitesse de réduction de l'oxygène, mesurée en milliampères par centimètre carré, à deux potentiels, en fonction de la teneur en Mn^{4+} dans le manganite de cuivre.

Tableau

Influence de la teneur en Mn^{4+} *(calculée) sur les densités de courants obtenues, à deux potentiels de polarisation cathodique, sur les électrodes* $Cu_xMn_{3-x}O_4$

(Mn^{4+}) ions par mole	$\varepsilon = -0{,}400$ V/ECS	$\varepsilon = -0{,}100$ V/ECS
0,93	1,45	0,18
1,11	1,9	0,13
1,4	2,8	0,775

En conclusion, le manganite de cuivre présente des propriétés électrocatalytiques certaines vis-à-vis de la réduction électrochimique de l'oxygène en milieu légèrement acide [([1]), ([2])].

Les électrodes solides que nous avons préparées suivant la méthode décrite dans les études précédentes [([2]), ([3])] ont une surface géométrique très voisine de leur surface réelle [([4]), ([5])], ce qui nous permet de comparer leurs densités de courant avec celles observées sur les électrodes sur platine de même surface géométrique.

La vitesse de la réduction électrochimique de l'oxygène sur $Cu_xMn_{3-x}O_4$ est au moins comparable à celle obtenue sur le platine dans des conditions expérimentales semblables. Pour des potentiels supérieurs à $-0{,}2$ V/ECS, $Cu_{1,4}Mn_{1,6}O_4$ présente même une activité électrocatalytique, environ trois fois plus importante que le platine.

(*) Séance du 10 janvier 1977.

([1]) J. Brenet, *27th Meeting of International Society of Electrochemistry*, Zurich, Switzerland, septembre 1976.

([2]) H. Nguyen Cong, P. Chartier, J. Brenet et M. Beley, Brevet Français, n° provisoire 76.19.350 du 25.06.1976.

([3]) H. Nguyen Cong, P. Chartier et J. Brenet (à paraître).
([4]) H. Nguyen Cong, P. Chartier et J. Brenet, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 79, 1975, p. 323.
([5]) M. Beley, P. Chartier et J. Brenet, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 79, 1975, p. 317.

H. N. C. et J. B. :
Laboratoire d'Électrochimie
et de Chimie physique du Corps solide,
E.R.A. au C.N.R.S. n° 468,
Université Louis-Pasteur,
4, *rue Blaise-Pascal,*
67070 *Strasbourg Cedex*;

P. C. :
Laboratoire de Chimie physique
et Énergétique électrochimique,
Département de chimie,
Faculté des Sciences,
Université de Dakar,
Dakar Fann,
Sénégal.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'aptitude au frittage de systèmes à base de zircone qui cristallisent en phases métastables. Comparaison avec des systèmes qui cristallisent en phase stable.* Note (*) de **Monique Heughebaert-Therasse** et **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs étudient par analyse dilatométrique en température croissante et par microscopie électronique à balayage, l'influence, sur le retrait et sur la formation de « ponts » entre les granules, des phases métastables et de leurs transformations (systèmes ZrO_2-MgO, ZrO_2-Fe_2O_3 et ZrO_2-La_2O_3). Les auteurs comparent les résultats obtenus à ceux de systèmes qui présentent uniquement des phases stables (systèmes ZrO_2-Er_2O_3 et ZrO_2-Y_2O_3).

The influence of metastable phases on the shrinkage and neck formation is studied by increasing temperature dilatometric analysis and by scanning micronprobe (ZrO_2-MgO, ZrO_2-Fe_2O_3 *and* ZrO_2-La_2O_3 *systems*). *Results are compared with those of systems which present only stable phases* (ZrO_2-Er_2O_3 *and* ZrO_2-Y_2O_3 *systems*).

Dans une Note précédente ([1]) nous avons étudié les phénomènes qui interviennent au moment de la cristallisation de différents coprécipités amorphes à base de zircone, suivant que la phase cristallisée obtenue est stable ou métastable. On a déjà montré [([2]), ([3]), ([4])] que les systèmes ZrO_2-MgO, ZrO_2-Fe_2O_3 et ZrO_2-La_2O_3 conduisent par cristallisation à une phase cubique métastable qui se transforme vers 800-1 000°C en quadratique métastable. Par contre, les systèmes ZrO_2-Er_2O_3 et ZrO_2-Y_2O_3 cristallisent en cubique stable jusqu'à la fusion.

Dans cette Note, nous nous proposons d'étudier l'aptitude au frittage de systèmes qui donnent naissance, par cristallisation, à des phases métastables qui subissent, au cours du frittage, des transformations allotropiques.

Les différents précipités à base de zircone ont été préparés par coprécipitation à l'état amorphe d'après la technique de Stöcker et Collongues ([5]). Toutes les éprouvettes ont été obtenues par compression uniaxiale à 12 t/cm^2 sans utiliser de liant. Le diamètre moyen des particules, mesuré par microscopie électronique, était de 0,2 μ environ.

Quelques unes des courbes de retrait en température croissante des différents systèmes qui conduisent à la formation de phases métastables sont représentées sur la figure 1. D'une manière générale, ces courbes montrent :

— un retrait plus ou moins brutal des échantillons au moment de la cristallisation;

— dans tout le domaine de température, où, *seule*, subsiste une phase cubique métastable, on ne note aucun retrait [il s'agit des systèmes ZrO_2-MgO et ZrO_2-La_2O_3 ([6])]. Ce domaine de température est de l'ordre de 90°C dans le système ZrO_2-MgO et de l'ordre de 200 à 300°C dans le système ZrO_2-La_2O_3 ([6]).

Un examen par microscopie électronique à balayage d'échantillons chauffés dans ce domaine, montre qu'aucune zone de raccordement ne s'est formée entre les granules. Par contre, des échantillons de ZrO_2-Er_2O_3 et de ZrO_2-Y_2O_3 chauffés aux mêmes températures et pendant les mêmes temps, dans le domaine d'existence de la phase cubique stable ([6]), révèlent l'existence de zones de raccordement entre les granules, dont certaines sont mêmes très bien formées (*fig.* 2).

On remarque, en outre, sur la courbe A de la figure 1, que le retrait se manifeste à nouveau lorsque la phase cubique métastable évolue en quadratique métastable avec libération de magnésie. Un examen par microscopie électronique à balayage d'un échantillon de

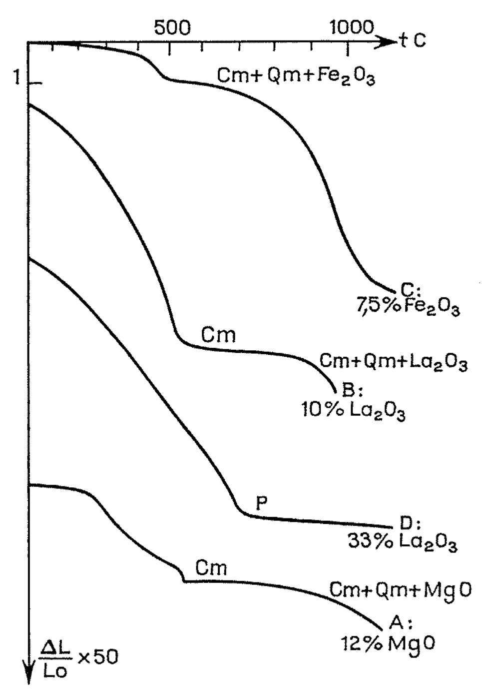


Fig. 1. — Courbes $\Delta L/L_0 = f(T)$* de quelques coprécipités qui conduisent par cristallisation à la formation de phases métastables. *, vitesse de montée en température : 150°C.h^{-1}. C_m, cubique métastable; Q_m, quadratique métastable; P, pyrochlore.

ZrO_2-MgO dont le spectre de diffraction des rayons X révèle une proportion importante de phase quadratique métastable, montre que des zones de raccordement se sont formées entre les granules (*fig.* 3).

Contrairement aux systèmes étudiés précédemment, dans le cas du système ZrO_2-Fe_2O_3, le retrait se poursuit après la cristallisation. En effet, la cristallisation de ces coprécipités conduit à la formation d'une phase cubique métastable qui évolue *sitôt formée* vers le quadratique métastable avec libération d'oxyde ferrique. Un examen par microscopie électronique à balayage d'un échantillon, qui révèle par diffraction des rayons X, une proportion importante de phase quadratique métastable, montre que des zones de raccordement entre les granules s'édifient (*fig.* 4).

Il est remarquable de constater, que le précipité qui contient 33 % en moles d'oxyde de lanthane et qui donne naissance vers 1 000°C, au composé défini de type pyrochlore, ne subit pratiquement pas de retrait dans le domaine d'existence de la phase pyrochlore. Un examen au microscope électronique à balayage de cet échantillon chauffé à 1 075°C ne révèle pas l'existence de zones de raccordement entre les granules.



Fig. 2

Fig. 2. — Micrographie d'un échantillon de ZrO_2-Er_2O_3 (contenant 11 % Er_2O_3) fritté à 525°C pendant 27 h (G×6 000).

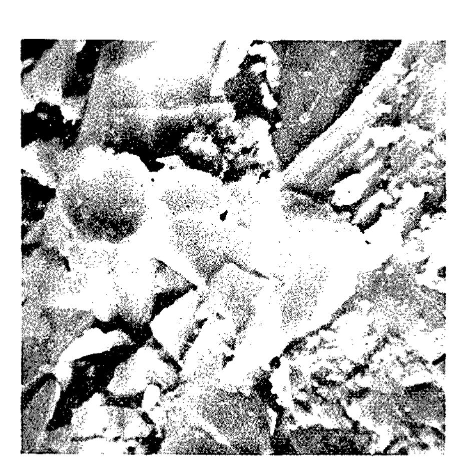


Fig. 3



Fig. 4

Fig. 3. — Micrographie d'un échantillon de ZrO_2-MgO (contenant 11,8 % MgO) fritté à 710°C pendant 27 h (G×10 000).

Fig. 4. — Micrographie d'un échantillon de ZrO_2 (contenant 11 % Fe_2O_3) fritté à 710°C pendant 40 h (G×3 000).

Dans tous les cas, le retrait s'accentue, lorsque s'amorce la transformation quadratique métastable → monoclinique.

L'étude précédente révèle une différence fondamentale entre les phases cubique stable et métastable : ces deux phases ont un comportement différent au frittage. La phase cubique métastable s'oppose au retrait et à la formation de jonctions entre les granules, la phase stable, dans les mêmes conditions ne s'oppose pas au frittage. Ce comportement anormal

des phases cubiques métastable semble leur être spécifique. En effet, la phase quadratique métastable obtenue par transformation de la phase cubique métastable ne s'oppose pas au retrait ni à la formation de jonctions entre les granules, mêmes à des températures relativement basses.

(*) Séance du 20 décembre 1976.
(1) M. Heughebaert-Therasse et G. Montel, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 381.
(2) M. Therasse et G. Montel, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 495.
(3) S. Ferrier, M. Therasse et G. Montel, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1043.
(4) C. Labat, M. Heughebaert-Therasse et G. Montel, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1409.
(5) J. Stocker et R. Collongues, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 431.
(6) M. Heughebaert-therasse, *Thèse*, Toulouse, 1976.

Institut national polytechnique de Toulouse,
École nationale supérieure
de Chimie de Toulouse,
Laboratoire de Physicochimie des Solides
et des Hautes Températures,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31078 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'une perhydro s-indacènedione pontée.*

Note (*) de **Marie-Hélène Dadet** et **Jean Lhomme**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La perhydro *s*-indacènedione-2.6 **2**, dans laquelle les atomes de carbone 4 et 8 sont pontés par une chaîne éthylénique, a été préparée à partir du *bis*-anhydride **4**. Au cours de la synthèse, le pentaène **1**, de formule brute $(CH)_{12}$, a été isolé et caractérisé.

The perhydro s-indacene-2, 6-dione **2**, *in which carbons* 4 *and* 8 *are bridged by an ethylenic chain, was prepared from the bis-anhydride* **4**. *The* $(CH)_{12}$ *pentaene* **1** *could be isolated and characterized as a by-product during this synthesis.*

La publication recente par A. Chollet, M. Wismer et P. Vogel ([1]) de la préparation et des propriétés du pentaène **1**, hydrocarbure appartenant à la série des composés de type $(CH)_n$, nous amène à décrire les résultats que nous avons obtenus au cours de la

3 : R=CH₂OTs
5 : R=CH₂OH
6 : R=CO₂Me
7 : R=CH₂OAc
10 : R=CH₂OMs
11 : R=CH₂Br
12 : R=CH₂CN

synthèse de la perhydro *s*-indacènedione pontée **2** (cette dicétone tétracyclique constitue un intermédiaire clef dans la synthèse de modèles rigides destinés à simuler des processus biologiques). Au cours de ce travail, le même hydrocarbure **1** a pu être isolé.

P. Vogel et coll. ont préparé **1** par une réaction d'élimination à partir du tétratosylate **3**, lui-même obtenu par une série de réactions à partir du *bis*-anhydride **4** ([2]) (ouverture en tétraester éthylique, réduction en tétrol **5** et tosylation). La voie de synthèse que nous avons choisie pour préparer la dicétone **2** utilise ce même *bis*-anhydride comme point de départ et met en jeu des dérivés (halogénures, sulfonates) du tétrol **5**, à partir desquels on pouvait envisager la mise en place des deux cycles cyclopentaniques par une série de méthodes relevant toutes de la réaction de substitution nucléophile.

L'ouverture du *bis*-anhydride **4** (CH_3COCl/CH_3OH, 25°, 1 jour) fournit le tétraester méthylique **6** (F 132-133°) qui est réduit en tétrol **5** ($LiAlH_4$/THF à reflux, 3 jours; tétracétate **7** : F 115°) dont P. Vogel et coll. ont préparé le tétratosylate **3** par traitement par TsCl dans la pyridine à 0°. Nous avons réalisé un essai de tosylation en opérant à chaud (TsCl/pyridine, 60°, 12 h) en raison de la très faible solubilité du tétrol et pour éviter l'emploi de grandes quantités de solvant; la réaction a conduit à un mélange de produits : tétratosylate **3** identique à celui de Vogel (20 %), diéther **8** (F 206-207°, 20 %) et éther-ditosylate **9** (F 134-135°, 40 %). Par contre, le tétramésylate **10** (F 204-205°) a pu être obtenu avec un rendement plus satisfaisant (MsCl/pyridine, 0°, 56 %); il est transformé en tétrabromure **11** (plus soluble dans la plupart des solvants et donc plus facile à mettre en œuvre dans les réactions ultérieures – F 161-162°) par traitement par LiBr (LiBr/acétone à reflux, 36 h, 73 %).

Les diverses réactions de substitution nucléophile réalisées sur **11** dans le but de construire directement ou indirectement les deux cycles à cinq chaînons (substitution par le malonate de sodium, par Cl^-, I^-, CN^-...) ont toutes conduit à l'obtention de mélanges complexes comportant une fraction importante de dérivés insaturés non identifiés. Par contre, la substitution du tétramésylate **10** par NaCN (DMSO, 95°, 24 h) a fourni le tétranitrile **12** (F 230°, infrarouge ($CHCl_3$) ν_{CN} 2 260 cm^{-1}) avec un rendement de 82 %; celui-ci a été cyclisé ([3]) en milieu basique (NaH/DMF, 95°, 2 h, 60 %) en di-énaminonitrile **13** (le mélange des deux isomères est probablement obtenu – infrarouge (KBr) 3 460, 3 380, 2 940, 2 180 cm^{-1}). Le traitement acide de **13** ([4]) a permis d'obtenir la dicétone tétracyclique désirée **2** (F 152-153°) avec un rendement de 60 %: elle a été identifiée par ses caractéristiques analytiques et spectroscopiques, montrant notamment dans l'infrarouge une bande intense à 1 750 cm^{-1} caractéristique des cyclopentanones et une bande fine à 1 415 cm^{-1} ($-CH_2-CO$) ([5]).

Comme nous l'avons indiqué précédemment, le traitement du tétrabromure **11** par divers agents nucléophiles fournit des mélanges comportant une fraction importante de dérivés insaturés. Partant de cette observation, nous avons étudié son comportement en milieu basique; mis en présence d'une base telle que NaH (NaH/DMF, 25°, 12 h), **11** élimine 4 équivalents d'acide bromhydrique et fournit le pentaène **1**, qui présente bien les mêmes caractéristiques que le produit décrit par Vogel et qui donne des *bis*-produits d'addition avec le tétracyanoéthylène et l'anhydride maléique. Notons que cet hydrocarbure **1** est également obtenu, mais avec des rendements plus faibles (20 %) à partir du tétramésylate **10** (*t*-BuOK/DMSO, 0°) ([6]).

(*) Séance du 20 décembre 1976.

(1) A. Chollet, M. Wismer et P. Vogel, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 4271.

(2) O. Diels et K. Alder, *Liebigs Ann.*, 490, 1931, p. 257; M. J. Goldstein et G. Thayer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1925; J. Wolinsky et R. B. Login, *J. Org. Chem.*, 37, 1972, p. 121.

(3) J. Schaefer et J. J. Bloomfield, *Org. Reactions*, 15, 1967, p. 29.

(4) S. Baldwin, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 3280.

(5) Les produits décrits ont une analyse élémentaire et des caractéristiques spectroscopiques en accord avec les structures indiquées.

(6) D. Gardette et J. F. Pilichowski ont apporté leur collaboration à la synthèse et à l'étude du pentaène **1**.

Laboratoire de chimie
des Substances naturelles,
Université de Clermont-Ferrand,
B.P. n° 45,
63170 *Aubière.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

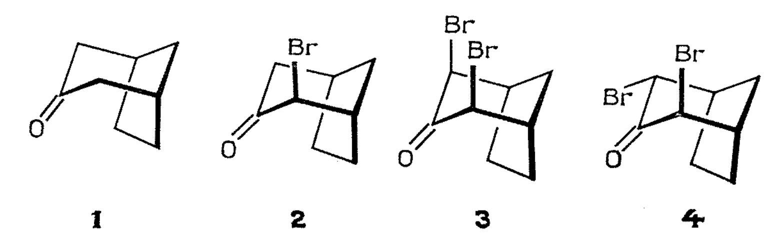
CHIMIE PHYSIQUE. — *Relaxation spin-réseau de dérivés de la bicyclo* [3.2.1] *octanone*-3. *Étude en résonance magnétique nucléaire du carbone*-13. Note (*) de **Jean-Pierre Zahra, Robert Faure, Abdelghani Assaf, Émile-Jean Vincent** et **Bernard Waegell**, présentée par M. Pierre Rouard.

Nous avons mesuré les temps de relaxation spin-réseau du carbone-13, et les effets nucléaires Overhauser correspondants, pour quelques dérivés de la bicyclo [3.2.1] octanone-3. Pour tous les atomes de carbone le mécanisme de relaxation est du type dipôle-dipôle. Cette étude montre l'influence de la substitution sur les moments d'inertie de la molécule.

Carbon-13 *spin-lattice relaxation times and nuclear overhauser effect have been measured for some derivatives of bicyclo* [3,2,1] *octanone*-3. *Carbon atoms are relaxed by dipole-dipole relaxation. This study shows the influence of substitution on the moment of inertia of the molecule.*

L'approche de la dynamique moléculaire d'un système peut être abordée par l'étude des mécanismes de relaxation des différents atomes du substrat étudié, car ces mécanismes dépendent des interactions mécaniques de la molécule avec le milieu extérieur [(1), (2)].

Une telle approche a déjà été appliquée avec succès à l'étude de nombreux composés organiques, et plus particulièrement aux cas de structures rigides ou relativement rigides [(1), (2)]. Dans le cadre d'une étude structurale entreprise sur des systèmes cyclohexaniques bloqués [(3), (4)] nous rapportons dans ce mémoire les résultats de la relaxation spin-réseau obtenus sur certains dérivés de la bicyclo [3.2.1] octanone-3 (composé **1** à **4**.)



1 **2** **3** **4**

Les spectres de RMN du ^{13}C ont été enregistrés sur un spectromètre « Varian CFT – 20 » (16 K mots de mémoire). L'attribution non ambiguë des raies de résonance des différentes structures a fait l'objet d'un précédent mémoire (5).

Les temps de relaxation spin-réseau (T_1) des atomes de carbone ont été mesurés par la méthode d'inversion récupération (6) qui utilise la séquence d'impulsion suivante :

$$(180° - t - 90°_t - T - S_t)_n,$$

dans laquelle la valeur du temps d'attente T est au minimum égale à trois fois la plus grande valeur mesurée des temps de relaxation longitudinaux.

La mesure S_∞ de la composante maximale de la magnétisation dans le plan xy est obtenue par extrapolation à $t = \infty$; la valeur utilisée étant la moyenne de quatre enregistrements successifs. Le graphe de Log $(S_\infty - S_t)$ en fonction de t est une droite dont la pente, établie par la méthode des moindres carrés, donne la valeur de T_1.

La mesure de l'effet nucléaire Overhauser (NOE) est réalisée par comparaison de l'intégration obtenue en découplage continu, avec l'intégration obtenue en découplage discontinu (l'irradiation des protons étant maintenue pendant le temps d'acquisition puis interrompue pendant le temps d'attente jusqu'à l'impulsion suivante). Ce temps d'attente est fixé dans chaque cas à 10 fois la valeur du plus grand T_1, ce qui permet d'éliminer certaines erreurs systématiques ([7]).

Les échantillons ont été étudiés en solution dans le deutériochloroforme à la température de 30°C et sont soigneusement dégazés sous vide, immédiatement avant l'enregistrement, par quatre ou cinq cycles de congélation et liquéfaction successifs. L'ensemble des résultats est consigné dans le tableau.

TABLEAU

Temps de relaxation spin-réseau T_1 *et effet nucléaire Overhauser dans la série des bicyclo* [3.2.1] *octanones*

		C_1	C_2	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8
	η ([a, b])	1,85	2,0	2,0	1,85	1,95	1,95	1,90
	T_1 (*s*) ([c])	11,1	6,5	6,5	11,1	5,3	5,3	4,8
	η ([a, b])	2,0	1,85	2,0	1,90	1,90	2,0	2,0
	T_1 (*s*) ([c])	4,8	5,5	6,5	4,7	2,8	2,6	2,9
	η ([a, b])	1,9	1,9	1,9	1,9	2,0	2,0	2,0
	T_1 (*s*) ([c])	2,6	2,4	2,4	2,6	1,8	1,8	1,7
	η ([a, b])	1,95	1,9	1,9	1,9	2,0	2,0	1,95
	T_1 (*s*) ([c])	2,0	2,3	2,4	2,4	1,4	1,4	1,3

([a]) $\eta = NOE - 1$; ([b]) la précision sur cette valeur est estimée à $\pm 0,1$; ([c]) l'erreur maximale est estimée à $\pm 5\%$.

Plusieurs mécanismes participent à la relaxation des atomes de carbone, le principal étant le mécanisme d'interaction de type dipôle-dipôle de la liaison $^{13}C-^{1}H$ avec le milieu. Le temps de relaxation observé $T_{1\,obs}$ et le temps de relaxation $T_{1\,D}$, caractéristique de l'intéraction dipôle-dipôle sont liés par la relation :

$$\frac{1}{T_{1\,obs}} = \frac{1}{T_{1\,D}} + \frac{1}{T_{1\,0}},$$

dans laquelle T_{10} représente le temps de relaxation global caractéristique des autres mécanismes de relaxation. $T_{1\,D}$ peut-être facilement déduit de la valeur expérimentale $T_{1\,obs}$ lorsque la mesure de η (NOE – 1) a été réalisée :

$$T_{1\,D} = T_{1\,obs} \times \frac{1,988}{\eta}.$$

La mesure de η dans la série étudiée conduit pour l'ensemble des carbones à une valeur proche de la valeur maximale (1,988), c'est-à-dire à une prépondérance des mécanismes dipôlaires pour la relaxation spin-réseau de ces substrats.

L'alourdissement de la molécule lors de la substitution par des atomes de brome devrait impliquer une augmentation du temps de corrélation et donc une diminution des temps de relaxation; un tel phénomène est effectivement observé (tableau).

La prépondérance du mécanisme dipôle-dipôle est également corroborée par le fait que les T_1 des carbones méthiniques sont environ 2 fois plus grands que les T_1 des carbones méthyléniques ([8]).

L'évolution des temps de relaxation T_1 en fonction de la substitution permet d'autre part de mettre en évidence de manière qualitative la modification des axes d'inertie du système. Dans la bicyclo [3.2.1] octanone-3 **1**, l'axe principal d'inertie est proche de la direction C_3-C_8; la substitution d'un hydrogène par un atome de brome (composé **2**) déplace cet axe vers l'halogène, ce qui permet d'expliquer les faibles variations des T_1 des carbones C_2 et C_4.

Par contre la substitution en position 2 et 4 (composés **3** et **4**) renforce considérablement l'importance de l'axe passant par les atomes de brome; il s'ensuit des variations considérables des temps de relaxation de tous les carbones.

(*) Séance du 20 décembre 1976.

(1) G. C. Levy, *Accounts Chem. Res.*, 6, 1973, p. 161.

(2) J. R. Lyerla Jr. et G. C. Levy, *Topics in* ^{13}C *NMR Spectroscopy*, G. C. Levy, éd., John Wiley and sons, New York, 1974.

(3) J.-P. Zahra, *Thèse*, Marseille, 1973.

(4) J. Fournier, *Thèse*, Marseille, 1972.

(5) J. Reisse, C. Piccini-Leopardi, J.-P. Zahra, B. Waegell et J. Fournier, *Org. Magn. Resonance* (sous presse).

(6) R. I. Vold, J. S. Waugh, M. P. Klein et D. E. Phelps, *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, p. 3831; R. Freeman et D. W. Hill, *J. Chem. Phys.*, 54, 1971, p. 3367.

(7) D. Canet, *J. Magn. Resonance*, 23, 1976, p. 361.

(8) A. Allerhand, D. Doddrell et R. Komoroski, *J. Chem. Phys.*, 55, 1971, p. 189.

J.-P. Z. et B. W. :
Laboratoire de Stéréochimie associé au C.N.R.S., U.D.E.S.A.M., Centre de Saint-Jérôme,
13397 *Marseille Cedex* 4;

R. F., A. A. et E.-J. V. :
Laboratoire de Chimie organique physique associé au C.N.R.S., U.D.E.S.A.M., Centre de Saint-Jérôme,
13397 *Marseille Cedex* 4.

ÉLECTROCHIMIE. – *Étude fondamentale d'une électrode double et application à une conception macroscopique du processus de transfert d'électrons dans une réaction unique à deux électrons.* Note (*) de **Jean Brenet**, présentée par M. Gaston Charlot.

On traite le problème des caractéristiques d'une électrode double au sens de E. Lange. On applique les résultats à une réaction rédox unique à deux électrons. Cette réaction est considérée comme la somme de deux réactions monoélectroniques couplées. On peut étendre ces résultats aux cas de plus de deux réactions, et au cas d'une réaction à plus de deux électrons.

Here we treat the problem of the characteristics of a double electrode, taken from E. Lange's definition. We apply the results to a unique Redox reaction with two electrons. This reaction is consider as the sum of two coupled reactions each one with one electron. The results can be extended to cases involving more than two reactions and to the case of one unique reaction with more than two electrons.

Une réaction est multiple au sens de E. Lange ([1]) si elle est le siège de plusieurs réactions rédox plus ou moins couplées et pratiquement simultanées. Elle doit être caractérisée comme tout système réactionnel électrochimique par son potentiel mixte d'équilibre ε_{h_M}, son courant d'échange mixte i_{0_M}, ses coefficients de transferts mixtes, anodique α_M, cathodique β_M et le nombre apparent d'électrons transférés n_M. Nous généralisons et complétons ici certains résultats antérieurs [([2]), ([3])]. Nous considérons que l'étape de transfert d'électrons est l'étape ultime de l'évolution de l'ion sec à l'interface électrode-milieu ionique conformément aux vues de Eyring ([4]), l'électrode jouant le rôle de donneur ou accepteur d'électron. Les réactions composantes (1) et (2) sont écrites en notation synthétique de van Rysselberghe ([5]) :

$$X^{n_1^-} = X_1 + n_1 F; \tag{1}$$

$$X^{n_2^-} = X_2 + n_2 F. \tag{2}$$

Chacune est caractérisée par son potentiel rédox d'équilibre ε_{h_1} et ε_{h_2} son courant d'échange i_{0_1} et i_{0_2}; son coefficient de transfert vrai anodique α_1 et α_2 ou cathodique $(1-\alpha_1)$ et $(1-\alpha_2)$. Chaque réaction est supposée répondre à la relation de Butler-Volmer [éq. (3) pour (1) et analogue pour (2) en changeant les indices (1) par (2)]

$$i_1 = i_{0_1}\left(\exp\frac{\alpha_1 n_1 F \eta_1}{RT} - \exp - \frac{(1-\alpha_1) n_1 F \eta_1}{RT}\right). \tag{3}$$

Les surtensions de transfert pour (1) et pour (2) sont définies par (4) et (5) en désignant par ε'_h le potentiel réactionnel (ou de polarisation) de l'électrode

$$\eta_1 = \varepsilon'_h - \varepsilon_{h_1}; \tag{4}$$

$$\eta_2 = \varepsilon'_h - \varepsilon_{h_2}. \tag{5}$$

L'électrode, système global, est supposée répondre aussi à une relation Butler-Volmer donnée en (6) avec les caractéristiques déjà précisées :

$$i = i_{0_M}\left(\exp\frac{\alpha_M n_M F \eta_M}{RT} - \exp - \frac{\beta_M n_M F \eta_M}{RT}\right). \tag{6}$$

Le courant global i est donné par (7) et la surtension η_M par (8) en comptant négativement un courant cathodique.

(7) $$i = i_1 - i_2;$$

(8) $$\eta_M = \varepsilon'_h - \varepsilon_{h_M}.$$

Pour définir ε_{h_M} et i_{0_M} nous nous plaçons près de l'équilibre apparent de l'électrode. Si par exemple $\varepsilon_{h_1} > \varepsilon_{h_2}$ on se trouve sur la branche cathodique de i_1 et anodique de i_2. La solution rigoureuse du problème, dans le cas général, ne peut être obtenue car les équations sont transcendantes. Si les réactions (1) et (2), soit suivent la loi de Tafel (cas A), soit sont proches de l'équilibre (cas B), on peut obtenir une solution complète. En outre, le système global, en général, *ne remplit pas la condition*, valable pour une réaction unique, $\alpha_M + \beta_M = 1$. Le tableau I donne les résultats obtenus.

TABLEAU I

Électrode double

CAS A		CAS B
	ε_{h_M}	
$\dfrac{\mathrm{RT\,Log}\left\lvert\dfrac{i_{0_1}}{i_{0_2}}\right\rvert + \alpha_2 n_2 \varepsilon_{h_2} + (1-\alpha_1) n_1 \varepsilon_{h_1}}{n_1(1-\alpha_1)+n_2}$		$\dfrac{n_1 i_{0_1} \varepsilon_{h_1} + n_2 i_{0_2} \varepsilon_{h_2}}{n_1 i_{0_1} + n_2 i_{0_2}}$
	i_{0_M}	
$= \left\lvert i_{0_1} \exp - \dfrac{(1-\alpha_1) n_1 \mathrm{F}(\varepsilon_{h_M} - \varepsilon_{h_1})}{\mathrm{RT}} \right\rvert$ $= \left\lvert i_{0_2} \exp \dfrac{\alpha_2 n_2 \mathrm{F}(\varepsilon_{h_M} - \varepsilon_{h_2})}{\mathrm{RT}} \right\rvert$		$\left\lvert \dfrac{i_{0_1} i_{0_2} n_1 n_2 \mathrm{F}(\varepsilon_{h_1} - \varepsilon_{h_2})}{\mathrm{RT}(n_1 i_{0_1} + n_{i_{02}} i_{0_2})} \right\rvert$
$\alpha_M = \dfrac{\alpha_2 n_2}{n_M}, \qquad \beta_M = \dfrac{(1-\alpha_1) n_1}{n_M}$		$\alpha_M = \dfrac{\mathrm{RT}}{\mathrm{F}} \dfrac{n_1 i_{0_1} + n_2 i_{0_2}}{n_M n_1 i_{0_1}(\varepsilon_{h_1} - \varepsilon_{h_2})}$ $\beta_M = \dfrac{\mathrm{RT}}{\mathrm{F}} \dfrac{n_1 i_{0_1} + n_2 i_{0_2}}{n_M n_2 i_{0_2}(\varepsilon_{h_1} - \varepsilon_{h_2})}$
$\alpha_M + \beta_M = \dfrac{(1-\alpha_1) n_1 + \alpha_2 n_2}{n_M}$		$\alpha_M + \beta_M = \dfrac{\mathrm{RT}}{\mathrm{F}} \dfrac{(n_1 i_{0_1} + n_2 i_{0_2})}{n_M(\varepsilon_{h_1} - \varepsilon_{h_2}) n_1 n_2 i_{0_1} i_{0_2}}$
$\dfrac{\alpha_M}{\beta_M} = \dfrac{\alpha_2 n_1}{(1-\alpha_1) n_1}$		$\dfrac{\alpha_M}{\beta_M} = \dfrac{n_1 i_{0_1}}{n_2 i_{0_2}}$

Nous avons appliqué ces résultats au cas d'une réaction unique qui met en jeu deux électrons en admettant qu'elle est la somme de deux réactions monoélectroniques (éq. 8, 9 et 10) :

(8) $$X^{2-} = X^- + F + (9) \quad X^- = X + F = (10) \quad X^{2-} = X + 2F.$$

Le problème expérimental est de mettre en évidence les « étapes » (8) et (9), de leur existence et de leur durée de vie. Cela peut par exemple être conçu pour un système Cu/Cu^{++} somme de Cu/Cu^{+} et Cu^{+}/Cu^{++}. Contrairement à une électrode double, le nombre n total est imposé, ici égal 2 (éq. 10). En outre, les étapes sont nécessairement couplées et contrairement à une électrode double nous avons nécessairement $\alpha+\beta = 1$ puisque (10) est une réaction unique au sens de E. Lange. Enfin nous nous plaçons dans le cas (B) car tout le système est supposé proche de l'équilibre. Les résultats obtenus sont donnés tableau **II**. Ils suggèrent de nombreuses remarques et discussions qui seront examinées dans un prochain travail.

TABLEAU II

Réaction à deux électrons

$$\varepsilon_h = \frac{i_{0_1}\varepsilon_{h_1} + i_{0_2}\varepsilon_{h_2}}{i_{0_1} + i_{0_2}} \qquad i_0 = i_{0_1} i_{0_2} F(\varepsilon_{h_2} - \varepsilon_{h_1})$$

$$\alpha = \frac{i_{0_2}}{i_{0_1} + i_{0_2}} \qquad \beta = \frac{i_{0_1}}{i_{0_1} + i_{0_2}}$$

Ces conceptions théoriques ne sont pas en opposition avec les théories quantiques du type Marcus ou Levitch. En effet, toute théorie quantique se place à l'échelle microscopique. Au contraire, la thermodynamique des processus irréversibles qui règle toute la cinétique électrochimique, se place dans le domaine macroscopique. Cela ressort des travaux de de Donder, van Rysselberghe, Prigogine, Defay en particulier. C'est dans ce contexte que nous nous sommes placés ici. Les résultats obtenus nous paraissent intéressants non seulement pour suggérer de nouvelles études expérimentales, mais aussi pour mieux saisir certains mécanismes qui apparaissent dans de nombreux processus électrochimiques tels les processus de conversion d'énergie, d'électrosynthèse, électrocatalyse, électrobiologie et bien d'autres encore.

(*) Séance du 17 janvier 1977.

(1) E. LANGE et H. GOHR, *Thermodynamische Elektrochemie*, A. HUTHIG, éd., Heidelberg, 1962.
(2) J.O.M. BOCKRIS, *Modern Aspects of Electrochemistry*, I, Butterworths, éd., Londres, 1954.
(3) J. BRENET, *Ann. Quim. Real. Soc. Est. Fis. Quim.*, 71, 1975, p. 977.
(4) S. GLASS, K. J. LAIDLER et H. EYRING, *Theory of Rate Processes*, McGraw Hill, New York-London, éd., 1941.
(5) P. VAN RYSSELBERGHE, *Electrochemical Affinity*, Ac. Sc. Industr., Hermann, Paris, 1955.

Laboratoire d'Électrochimie
et de Chimie physique du Corps solide,
E.R.A. au C.N.R.S. n° 468,
Université Louis-Pasteur,
4, *rue Blaise-Pascal,*
67070 *Strasbourg Cedex.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Cellules solaires électrochimiques à base de couches minces polycristallines obtenues par évaporation thermique ou par pulvérisation chimique (Spray).* Note (*) de **Pierre Chartier**, **Séga Seck Fall**, **Mamadou Faye**, **Michel Cadène** et **Gérard W. Cohen-Solal**, présentée par M. Gaston Charlot.

On montre la possibilité de réaliser des cellules solaires électrochimiques à base de couches minces de chalcogénures de cadmium obtenues par évaporation thermique ou par pulvérisation chimique sur un substrat en verre rendu conducteur par un dépôt de dioxyde d'étain.

The feasibility of electrochemical solar cells based on thin layers of cadmium chalcogenides deposited by thermal evaporation or chemical spraying onto an electrically conductive tin oxide coated glass substrate is experimentally demonstrated.

Les principes de fonctionnement de cellules solaires électrochimiques et quelques résultats expérimentaux obtenus avec des monocristaux ont été exposés par Gerisher ([1]). Cependant dans la recherche de systèmes électrochimiques de conversion de l'énergie

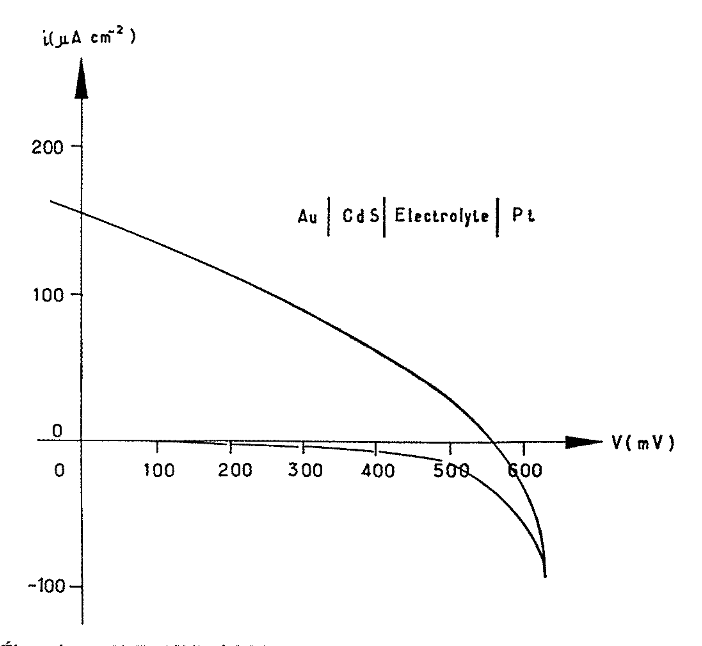


Fig. 1. — Électrolyte : $K_4Fe(CN)_6$ 0,2 M, $K_3Fe(CN)_6$ 0,02 M, KCl 0,5 M, pH 11 et agar-agar 1 %.

solaire en énergie électrique il est nécessaire de chercher à s'affranchir de l'emploi de monocristaux coûteux et d'explorer les possibilités de réaliser des cellules qui utiliseraient des couches minces polycristallines de matériaux semi-conducteurs, principalement de chalcogénures tels que CdS et CdSe, déposés sur différents substrats, et de rechercher simultanément les procédés de déposition et les substrats les plus économiques.

Des essais dans ce sens ont récemment été rapportés, qui utilisent des électrodes de CdSe obtenues par dépôts électrolytiques simultanés de Cd et Se sur un support conducteur ([2]), ou des électrodes de CdS et Bi_2S_3 obtenues par sulfuration anodique de Cd et Bi dans des solutions de sulfure et de polysulfure de sodium ([3]).

Nous présentons dans cette Note les premiers résultats obtenus avec différents types de cellules solaires électrochimiques constituées avec des couches minces polycristallines de chalcogénures de cadmium (CdX) (X = S ou Se) obtenues soit par évaporation ther-

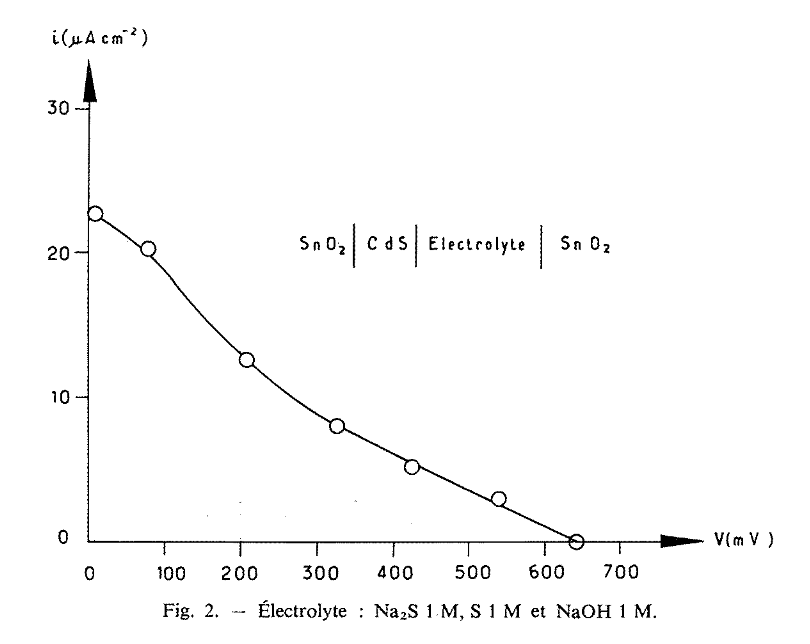


Fig. 2. — Électrolyte : Na_2S 1 M, S 1 M et NaOH 1 M.

mique, soit par pulvérisation chimique (méthode dite du « Spray ») ([4]), sur substrats d'or ou de verre recouvert d'une couche de dioxyde d'étain, SnO_2.

Un premier type de cellule est représenté par la chaîne galvanique

Au/CdX (X = S ou Se)/électrolyte/Pt,

dans laquelle la couche mince CdX a été évaporée dans une enceinte d'évaporation thermique, préalablement vidée à 10^{-6} Torr, sur une feuille d'or, de manière à former une surface circulaire. L'électrode ainsi constituée est placée horizontalement au fond de la cellule. Elle est surmontée par la solution qui contient le couple rédox $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$, dans laquelle trempe la contre-électrode annulaire de Pt. L'adhérence au substrat d'or est mauvaise, et la couche a tendance à se décoller au contact de l'électrolyte liquide. Pour éviter ce décollement, on a gélifié la solution en y ajoutant 1 % d'agar-agar. Néanmoins cette cellule évolue et se dégrade en quelques heures, sans doute à cause de la dissolution anodique de CdX ([1]).

Un second type de cellule représenté par la chaîne galvanique :

SnO_2/CdX (X = S ou Se)/électrolyte/SnO_2 ou Au,

dans laquelle CdX est déposé soit par pulvérisation chimique (CdS), soit par évaporation thermique (CdSe), comme précédemment, sur une lame de verre recouverte de SnO_2 « Corning EC coated glass » qui tient lieu de substrat conducteur, et qui de plus est transparent à la lumière au dessus de λ = 360 nm. Dans le cas de CdS la couche mince est obtenue par pulvérisation d'une solution aqueuse de thiourée (0,5 M) et de $CdCl_2$ (0,5 M) sur la lame de verre recouverte de SnO_2 portée à une température moyenne de 425°C dans un four à moufle, puis recuite à 450°C pendant 10 mn. La contre électrode est soit une lame de verre recouverte de SnO_2 soit une plaque d'or. Les électrodes, distantes de 15 mm,

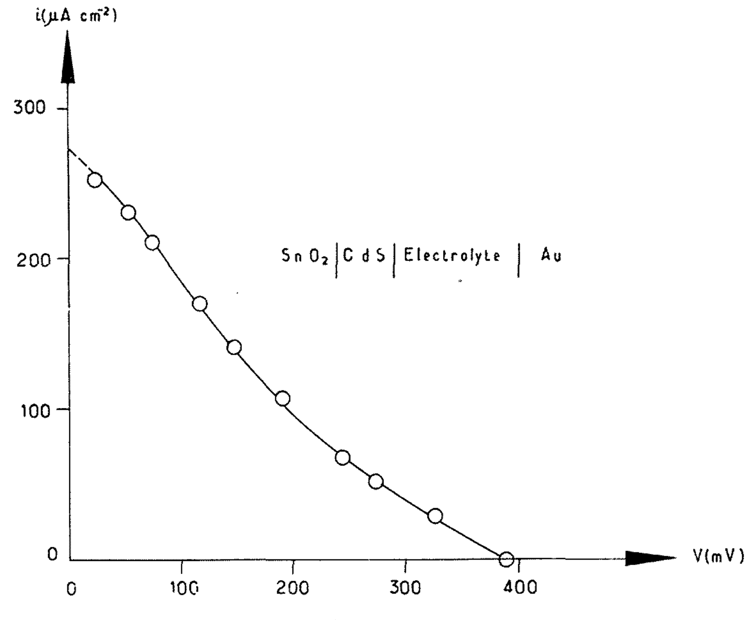


Fig. 3. — Électrolyte : Na_2S 1 M.

trempent verticalement dans une solution de Na_2S pure ou alcalinisée par NaOH et additionnée de soufre. La stabilité de ce type de cellule est bien meilleure que celle du type précédent en raison de la nature de l'électrolyte [5] et de la très bonne adhérence du dépôt chimique de CdS au substrat.

Les figures 1 à 3 montrent trois caractéristiques I-V typiques relatives aux trois chaînes galvaniques à base de couches minces de CdS précédemment décrites, relevées sous le faisceau lumineux d'une lampe à vapeur de mercure irradiant une puissance moyenne $P = 125\ mW.cm^{-2}$, mesurée à l'aide d'une thermopile compensée « Kipp et Zonen ». La caractéristique de la figure 1 a été tracée en continu, à l'aide d'un montage en pont, et celles des figures 2 et 3 points par points à l'aide d'une résistance de charge variable. On n'observe aucun effet batterie à l'obscurité.

Il n'a été fait, dans ces expériences préliminaires, aucune tentative pour améliorer les rendements énergétiques maximaux qui sont faibles à cause des multiples pertes énergétiques subies par les charges (pour les systèmes des figures 1 à 3 les rendements maximaux sont

respectivement 0,02 %, 0,002 % et 0,02 %). Les pertes énergétiques sont dues aux résistances internes de la couche semi-conductrice, des dépôts de SnO_2 et de l'électrolyte, ainsi qu'aux surtensions de transfert de charge et de concentration aux électrodes. De plus l'épaisseur de solution traversée par les photons avant d'atteindre l'interface semi-conducteur-électrolyte n'a pas éte réduite au minimum, d'où une absorption non négligeable de l'énergie lumineuse incidente. En améliorant la conductivité des couches CdX par des traitements thermiques et celle des couches SnO_2 par dopage, d'une part, et en concevant d'autre part une cellule à couche électrolytique très mince, on pourra atteindre des rendements plus élevés.

Néanmoins les résultats présentés montrent la possibilité de concevoir des générateurs solaires photovoltaïques électrochimiques à couche semi-conductrice à partir de procédés purement chimiques tel que la pulvérisation d'un liquide sur un substrat de verre rendu conducteur par un dépôt de SnO_2, qui peut lui aussi être obtenu par le même procédé.

(*) Séance du 17 janvier 1977.

(1) H. Gerisher, *Electroan. Chem. and Interfacial Electrochem.*, 58, 1975, p. 263.
(2) G. Hodes, H. Manassen et D. Cahen, *Nature*, 261, 1976, p. 403.
(3) B. Miller et A. Heller, *Nature*, 262, 1976, p. 680.
(4) J. E. Hill et R. R. Chamberlin, *Process for Making Conductive Films*, U.S. Patent n° 3.148.084, 8 septembre 1964.
(5) A. B. Hellis, S. Kaiser et M. S. Wrighton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, n° 6, 1976, p. 1635.

P. C., S. S. F. et M. F. :
Groupe de Recherches sur la Conversion photovoltaïque de l'Énergie solaire, Laboratoire de Chimie physique et Énergétique électrochimique, Faculté des Sciences, Université de Dakar, Dakar-Fann, Sénégal;

M. C. et G. W. C.-S. :
Groupe de Recherches sur la Conversion photovoltaïque de l'Énergie solaire, Laboratoire des Semiconducteurs et Énergie solaire, Faculté des Sciences, Université de Dakar, Dakar-Fann, Sénégal.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Théorie de Hückel et aromaticité des annulènes.* Note (*) de **Maurice Cocordano**, transmise par M. Jean Barriol.

L'utilisation de la méthode de Hückel nous permet de démontrer d'une manière générale, que les annulènes à $4n+2$ atomes de carbone sont aromatiques et que ceux à $4n$ atomes de carbone sont antiaromatiques.

The simple Hückel molecular orbital method accounts for the fact that annulenes are aromatic when the number of carbon atoms is $4n+2$ and antiaromatic when this number is $4n$.

Il est bien connu que les annulènes à $4n+2$ atomes de carbone sont aromatiques alors que les autres, à $4n$ atomes de carbone, ne le sont pas [1].

Nous nous proposons de le démontrer, d'une manière générale, en utilisant la méthode de Hückel [2] qui est la mieux adaptée à ce type d'application. Pour que la démonstration soit générale, il faut aussi que le modèle de départ soit simple. Nous supposerons donc que toutes les intégrales coulombiennes sont égales à α et que toutes les intégrales d'échange entre atomes liés sont égales à β ou nulles lorsque les atomes ne sont pas adjacents.

EXPRESSION DE L'ÉNERGIE DE L'ÉTAT FONDAMENTAL DES ÉLECTRONS π. — Les racines du déterminant séculaire d'un système conjugué cyclique à N (pair) atomes de carbone, déduites des travaux de Coulson [3] et Lennard-Jones [4], sont données par la formule :

$$\varepsilon_j = -2\cos(j-1)\frac{2\pi}{N}, \qquad \text{avec} \quad 1 \leqq j \leqq N.$$

Ces racines sont opposées deux à deux car

$$\cos(j-1)\frac{2\pi}{N} = -\cos\left(\frac{N}{2}+j-1\right)\frac{2\pi}{N}$$

et

$$\varepsilon_j = -\varepsilon_{j+(N/2)}.$$

Dans l'état fondamental, lors du « remplissage » électronique π, seuls les niveaux correspondant à des valeurs négatives (ou nulles) de ε_j sont doublement occupés (ou simplement occupés quand $\varepsilon_j = 0$). Il nous suffit donc de faire la somme des énergies de tous ces niveaux et de la multiplier par deux pour avoir celle de l'état fondamental.

Toutefois, les racines ne sont pas ordonnées :

— pour

$$0 \leqq (j-1)\frac{2\pi}{N} \leqq \frac{\pi}{2}, \qquad \text{soit} \quad 1 \leqq j \leqq \frac{N}{4}+1,$$

les racines sont négatives ou nulles;

— pour

$$\frac{\pi}{2} < (j-1)\frac{2\pi}{N} \leqq \frac{3\pi}{2}, \qquad \text{soit} \quad \frac{N}{4}+1 < j \leqq \frac{3N}{4}+1,$$

les racines sont positives ou nulles;

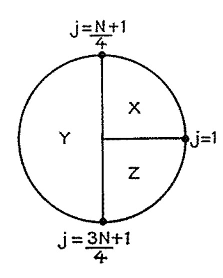
— pour

$$\frac{3\pi}{2} < (j-1)\frac{2\pi}{N} \leqq 2\pi, \qquad \text{soit} \quad \frac{3N}{4}+1 < j \leqq N,$$

les racines sont négatives.

Nous ne tiendrons pas compte des racines nulles qui n'apportent aucune différenciation dans le terme en unité β de l'énergie de l'état fondamental.

Appelons X, Y et Z les trois régions suivantes du cercle trigonométriques :



X correspond à la région du premier quadrant (racines négatives);

Y correspond aux régions des deuxième et troisième quadrants (racines positives);

Z correspond à la région du quatrième quadrant (racines négatives); et respectivement, x, y, et z les termes en unités β des énergies de ces régions.

On ne peut pas calculer z mais on peut calculer x et $x+y$. L'énergie e_j de l'orbitale j est

$$e_j = \alpha + 2\cos(j-1)\frac{2\pi}{N}\beta.$$

En utilisant la formule (5) :

$$\sum_{j=1}^{r} \cos j\theta = \frac{1}{2}\left\{\frac{\cos r\theta - \cos(r+1)\theta}{1-\cos\theta} - 1\right\}$$

et en tenant compte du fait que, les racines étant deux à deux opposées,

$$z = -(x+y),$$

nous trouvons comme énergies π de l'état fondamental :

— pour N = 4 n :

$$(a) \qquad E_{4n} = 4n\alpha + 4\beta\frac{\sin(\pi/2n)}{1-\cos(\pi/2n)};$$

— pour N = 4 n+2 :

$$(b) \qquad E_{4n+2} = (4n+2)\alpha + 8\beta\frac{\sin(\pi/(4n+2))}{1-\cos(\pi/(2n+1))}.$$

Aromaticité des annulènes. — Hess et Schaad ([6]) *ont proposé*, pour définir le degré d'aromaticité d'une molécule, l'énergie de résonance par électron π, REPE, qui est le rapport de la différence entre l'énergie de l'état fondamental de la molécule et celle d'une molécule fictive de référence, sur le nombre d'électrons π de la molécule.

Si :

REPE > 0, la molécule est aromatique;

REPE = 0, la molécule est non aromatique;

REPE < 0, la molécule est antiaromatique.

Il nous faut démontrer, d'une manière générale, que

$$\mathrm{REPE}_{4n+2} > 0 \qquad \text{et} \qquad \mathrm{REPE}_{4n} < 0.$$

On a

$$\mathrm{REPE}_{4n} = \frac{2}{2n}\,\frac{\sin(\pi/2n)}{1-\cos(\pi/2n)} - \mathrm{K} \qquad (\text{en unité } \beta),$$

$$\mathrm{REPE}_{4n+2} = \frac{4}{2n+1}\,\frac{\sin(\pi/(4n+2))}{1-\cos(\pi/(2n+1))} - \mathrm{K} \qquad (\text{en unité } \beta),$$

K est une constante en unité β.

Étudions les fonctions

$$f(x) = \frac{2}{\pi}\,\frac{x\sin x}{1-\cos x} \qquad \text{et} \qquad g(x) = \frac{4}{\pi}\,\frac{x\sin(x/2)}{1-\cos x} = f(x)/\cos\frac{x}{2},$$

dans l'intervalle $0 < x \leqq \pi/2$ qui correspond à $\infty > n \geqq 1$.

Nous avons constamment $g(x) < f(x)$.

Ces deux fonctions ont la même asymptote $y = 4/\pi$.

Les dérivées premières conservent le même signe dans tout l'intervalle d'étude :

$$f'(x) = \frac{2}{\pi}\,\frac{\sin x - x}{1-\cos x} < 0,$$

$$g'(x) = \frac{8}{\pi}\,\frac{\sin^2(x/2)\cos(x/2)}{(1-\cos x)^2}\left[\operatorname{tg}\frac{x}{2} - \frac{x}{2}\right] > 0;$$

$f(x)$ *est donc constamment décroissante et* $g(x)$ *constamment croissante, toutes deux* tendant vers $4/\pi$.

Si l'on se ramène à n et prend comme constante K la valeur $4/\pi$, on voit que

$$\mathrm{REPE}_{4n} = \frac{2}{2n}\,\frac{\sin(\pi/2n)}{1-\cos(\pi/2n)} - \frac{4}{\pi} < 0,$$

$$\mathrm{REPE}_{4n+2} = \frac{4}{2n+1}\,\frac{\sin(\pi/(4n+2))}{1-\cos(\pi/(2n+1))} - \frac{4}{\pi} > 0,$$

ce que nous voulions démontrer.

Lorsque N est grand, les deux REPE tendent vers zéro ce qu'avaient déjà signalé Schaad et Hess ([1]). Nous retrouvons aussi la valeur que ces auteurs proposent pour la constante K, à savoir

$$\frac{1}{2}(E^{\pi}_{22}+E^{\pi}_{12}) = K = \frac{2{,}07+0{,}47}{2} = 1{,}27 \# \frac{4}{\pi}.$$

On peut conclure par une remarque qui permet d'avoir directement les indices de liaison π des annulènes à partir des formules (*a*) et (*b*). En effet, comme nous avons adopté toutes les intégrales coulombiennes égales à α et toutes celles d'échange égales à β, cela revient à considérer que tous les indices de liaison π de chacune de ces molécules sont égaux à l, et par là-même, à supposer que tous les annulènes sont plans, ce qui n'est évidemment pas le cas ([7]).

L'expression de l'énergie de l'état fondamental peut alors se mettre sous la forme

$$E_N = N\alpha+2Nl\beta.$$

Ce qui donne, en identifiant avec les expressions (*a*) et (*b*) :

$$l_{4n} = \frac{1}{2n}\frac{\sin(\pi/2n)}{1-\cos(\pi/2n)} \quad \text{et} \quad l_{4n+2} = \frac{2}{2n+1}\frac{\sin(\pi/(4n+2))}{1-\cos(\pi/(2n+1))}.$$

(*) Séance du 24 janvier 1977.

([1]) *Voir* par exemple L. J. Schaad et B. A. Hess, Jr., *J. Chem. Educ.*, 51, 1974, p. 640.
([2]) E. Hückel, *Z. Phys.*, 70, 1931, p. 204.
([3]) C. A. Coulson, *Proc. Roy. Soc.*, A 164, 1938, p. 383.
([4]) J. E. Lennard-Jones et J. Turkevich, *Proc. Roy. Soc.*, A 158, 1937, p. 297.
([5]) M. Cocordano, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 25.
([6]) *Voir* par exemple B. A. Hess, Jr., et L. J. Schaad, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 2413.
([7]) *Voir* par exemple N. L. Allinger et J. T. Sprague, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 3893.

Laboratoire de Chimie-Agrégation,
Université de Provence,
3, *place Victor-Hugo,*
13331 *Marseille Cedex* 3.

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination sur monocristal de la maille cristalline de* $CaFe_5O_7$. Note (*) de **Omer Evrard, François Jeannot, Bernard Malaman, Nicole Tannières** et **Jacques Aubry**, présentée par M. Paul Laffitte.

$CaFe_5O_7$ cristallise dans le système orthorhombique, groupe spatial C *m c a*, avec les paramètres $a = 3{,}064$ Å, $b = 9{,}98$ Å, $c = 17{,}82$ Å; $CaFe_3O_5$ présente une maille cristalline de même type, ce qui permet d'envisager la synthèse d'une série de composés $CaFe_2O_4$, *n* FeO.

$CaFe_5O_7$ *crystallizes in the orthorhombic system with spatial group* C *m c a and with parameters* $a = 3.064$ Å, $b = 9.98$ Å, $c = 17.82$ Å; $CaFe_3O_5$ *has a unit cell of the same type; this allows us to consider the synthesis of a series of compounds* $CaFe_2O_4$, *n*FeO.

Le diagramme ternaire FeO-CaO-Fe_2O_3 indique l'existence de deux oxydes mixtes de calcium et de fer, $CaFe_3O_5$ et $CaFe_5O_7$, dans lesquels le fer se trouve aux degrés d'oxydation (II) et (III) [(1), (2)]. Après avoir déterminé la maille cristalline de $CaFe_3O_5$ (3), nous avons entrepris des essais de monocristallisation de $CaFe_5O_7$. Ceux-ci ont abouti dans les conditions de synthèse suivantes :

Un mélange 1 $CaCO_3 - 5/2\ Fe_2O_3$ est recuit pendant 8 jours dans une atmosphère oxydo-réductrice H_2-H_2O contenant 31,1 p. cent d'hydrogène à 1 030°C, température légèrement inférieure à celle de la dismutation de $CaFe_5O_7$.

Un des monocristaux obtenus a été étudié à l'aide d'une chambre de Weissenberg avec la radiation K_α du cobalt. $CaFe_5O_7$ cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres $a = 3{,}064$ Å, $b = 9{,}98$ Å, $c = 17{,}82$ Å ($V = 544{,}9$ Å^3); ce résultat diffère de l'hypothèse formulée par F. Abbattista et A. Burdese (2) à partir d'un diagramme de poudre (maille tétragonale $a = 17{,}84$ Å; $c = 17{,}47$ Å).

Les conditions de présence des réflexions *h k l* pour $h+k = 2n$, *h* 0 *l* pour $l = 2n$ et *h k l* pour $h = 2n$ conduisent au groupe spatial possible C *m c a*.

TABLEAU

h k l	d_{calc}	d_{mes}	$I/I_{0\ obs}$	*h k l*	d_{calc}	d_{mes}	$I/I_{0\ obs}$
0 0 2..........	8,91	8,88	68	0 2 8..........	2,034	2,036	44
0 0 4..........	4,455	4,44	4	1 3 4..........	2,011	2,00	31
1 1 1..........	2,890	2,894	75	1 1 7..........	1,921	1,916	3
1 1 2..........	2,782	2,777	55	1 3 5..........	1,904	1,900	7
1 1 3..........	2,627	2,631	90	0 2 9..........	1,840	1,847	9
0 2 6..........	2,552	2,561	100	1 3 6..........	1,795	1,80	3
0 4 0..........	2,495	2,496	58	0 0 10.........	1,782	1,788	10
0 4 1..........	2,471	2,479	12	1 1 8..........	1,773	1,770	9
1 1 4..........	2,447	2,446	37	1 3 7..........	1,687	1,683	6
0 2 7..........	2,267	2,273	72	0 4 8..........	1,661	1,659	7
1 3 1..........	2,236	2,240	8	1 5 2..........	1,643	1,642	72
0 0 8..........	2,227	2,230	8	1 5 4..........	1,565	1,567	20
1 3 2..........	2,185	2,189	50	0 6 4..........	1,558	1,561	15
0 4 4..........	2,177	2,183	50	2 0 1..........	1,526	1,524	15
1 3 3..........	2,107	2,106	50	1 1 0..........	1,522	1,521	32
1 1 6..........	2,085	2,100	50	2 0 2..........	1,509	1,508	18

La densité, mesurée par pycnométrie à la décaline, est de 5,00; la maille contient donc 4 motifs formulaires $CaFe_5O_7$ (Z calculé = 3,89).

Le tableau ci-joint donne les valeurs des distances réticulaires observées et calculées, ainsi que les intensités observées, mesurées au densitomètre optique.

Il est à remarquer que $CaFe_2O_4$ et $CaFe_3O_5$ cristallisent également dans le système orthorhombique avec, respectivement, les paramètres

$a = 3{,}024$ Å, $b = 9{,}23$ Å, $c = 10{,}70$ Å (4);

$a = 3{,}026$ Å, $b = 9{,}997$ Å, $c = 12{,}64$ Å.

Compte tenu de l'identité de certains paramètres, des essais de synthèse d'une série de composés $CaFe_2O_4$-nFeO ont été entrepris, mais sans succès pour l'instant.

(*) Séance du 24 janvier 1977.

(1) P. Perrot, *Thèse*, Nancy, 1966.
(2) F. Abbattista et A. Burdese, *La metallurgia italiana*, 11, 1970, p. 415-419.
(3) O. Evrard, F. Jeannot, N. Tannières et J. Aubry, *Rev. Chim. min.*, 1976 (à paraître).
(4) B. F. Descher et J. S. Kasper, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 332-337.

O. E., F. J., N. T. et J. A. :
Laboratoire de Chimie du Solide associé au C.N.R.S. n° 158,
Service de Chimie minérale A,
Université de Nancy I,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex;*

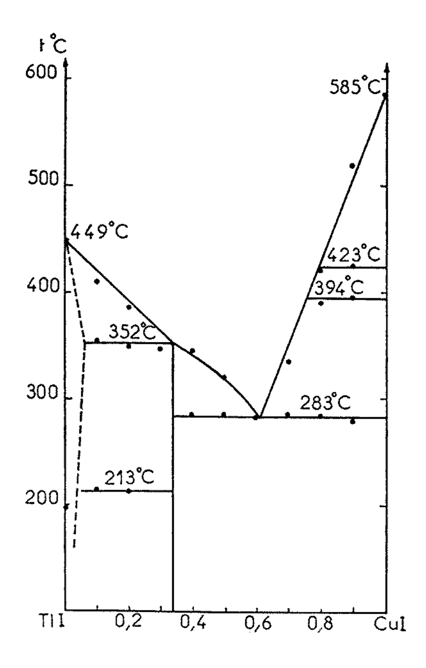
B. M. :
Laboratoire de Chimie du Solide associé au C.N.R.S. n° 158,
Service de Chimie minérale B,
Université de Nancy I,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. – *Le pseudo-binaire* CuI-TlI. Note (*) de
Luc Guen, **René Marchand** et **Michel Tournoux**, présentée par
M. Georges Champetier.

L'étude du système CuI-TlI par analyse thermique différentielle et diffraction des rayons X a permis de caractériser la phase nouvelle Tl_2CuI_3. Sa fusion à la limite de la congruence s'effectue à 352°C. La maille monoclinique ($P\,2_1/m$ ou $P\,2_1$) a pour paramètres $a = 13{,}427$ (1) Å, $b = 9{,}361$ (1) Å, $c = 9{,}587$ (3) Å, $\beta = 136{,}33$ (5)°. La densité mesurée $d = 6{,}81$ implique 4 motifs Tl_2CuI_3 par maille élémentaire.

The TlI-CuI *system has been studied by DTA and X-ray diffraction. A new phase has been observed:* Tl_2CuI_3. *The compound is at the limit of congruence and melts at* 352°C. *Its cell is monoclinic* ($P\,2_1/m$ *or* $P\,2_1$) *with the following crystallographic parameters:* $a = 13.427$ (1) Å, $b = 9.361$ (1) Å, $c = 9.587$ (3) Å, $\beta = 136.33$ (5)°; $Z = 4$.

Le diagramme de phase du système CuI-TlI a été établi par analyse thermique différentielle (*fig.*). Les différentes compositions définies par le rapport molaire $\rho = CuI/(CuI + TlI)$ sont préparées à partir de chrome, d'iode et d'iodure thalleux TlI. Les constituants préa-



lablement pesés sont introduits dans un tube de silice. Celui-ci est ensuite scellé sous un vide de 10^{-3} Torr. Le traitement thermique comprend un chauffage de 5 jours à 600°C suivi d'un recuit de 3 jours à 400°C. Les produits obtenus sont hygroscopiques, ils doiven être manipulés en boîte sèche.

L'étude cristallographique et l'analyse thermique différentielle permettent de caractériser une phase nouvelle pour la composition $\rho = 0{,}33$. La fusion de cette phase, à la limite de la congruence s'effectue à 352°C. Il existe un domaine d'homogénéité dans le système CuI-TlI au voisinage de la composition TlI. Au sein de ce domaine les paramètres de la maille orthorhombique de TlI augmentent avec ρ entre les limites :

$$a = 5{,}25\text{-}5{,}27 \text{ Å}, \quad b = 4{,}58\text{-}4{,}60 \text{ Å}, \quad c = 12{,}92\text{-}12{,}99 \text{ Å}.$$

La transition de phase de TlI s'observe à 198°C alors que celle de la solution solide saturée en CuI se situe à 213°C.

TABLEAU

d_{mes}	d_{calc}	h k l	I (%)
4,71	4,680	0 2 0	5
4,24	4,234	1 0 $\bar{2}$	3
4,15	4,151	1 0 1	3
3,34	3,349	2 2 $\bar{2}$	10
3,32	3,310	0 0 2	7
3,15	3,140	1 2 $\bar{2}$	100
3,10	3,106	1 2 1	90
3,01	3,008	3 1 $\bar{3}$; 2 0 $\bar{3}$	70
2,92	2,930	2 0 1	70
2,82	2,822	2 3 $\bar{1}$; 0 3 1	2
2,62	2,615	2 3 $\bar{2}$	2
2,53	2,531	2 2 $\bar{3}$	10
2,48	2,483	2 2 1	10
2,395	2,397	4 0 $\bar{4}$	8
2,341	2,340	0 4 0	20
2,261	2,260	1 2 2	3
2,211	2,210	2 4 $\bar{1}$	8
2,122	2,117	2 0 $\bar{4}$	5
2,075	2,076	2 0 2	10
2,018	2,019	6 2 $\bar{3}$; 5 3 $\bar{3}$	15
1,931	1,929	2 2 $\bar{4}$	5
1,912	1,911	0 4 2	3
1,846	1,847	2 4 $\bar{3}$	10
1,825	1,825	6 0 $\bar{1}$	10
1,671	1,674	4 4 $\bar{4}$	5
1,651	1,650	5 4 $\bar{4}$	8
1,615	1,615	3 5 $\bar{3}$	10
1,464	1,464	1 6 $\bar{2}$	5
1,460	1,460	1 6 1	5
1,404	1,403	3 4 $\bar{5}$; 5 3 $\bar{6}$	5

La région riche en CuI est caractérisée par la présence d'un eutectique de composition $\rho = 0{,}61$ fondant à 283°C. Les deux lignes invariantes à 394 et 423°C correspondent respectivement aux changements de phases : $CuI_\gamma \rightleftarrows CuI_\beta$ et $CuI_\beta \rightleftarrows CuI_\alpha$.

Le diagramme de phase du système CuI-TlI présente une grande analogie avec celui de CuCl-TlCl ([1]).

La phase nouvelle Tl_2CuI_3 se présente sous forme de plaquettes allongées de couleur jaune foncé. Toutes les tentatives d'isolement d'un monocristal se sont avérées vaines. Les diagrammes de diffraction de Buerger et de Weissenberg ont été obtenus à partir d'un ensemble de deux cristaux de symétrie monoclinique accolés selon un plan (1 0 0). La séparation des deux familles de réflexions est relativement facile. Les paramètres de la maille monoclinique, affinés à partir du diagramme de poudre (tableau) ont pour valeur :

$$a = 13{,}427\ (1) \text{ Å}, \quad b = 9{,}361\ (1) \text{ Å}, \quad c = 9{,}587\ (3) \text{ Å},$$

$$\beta = 136{,}33\ (5)°.$$

La seule condition d'existence observée ($0 k 0, k = 2 n$) est compatible avec les groupes d'espace $P 2_1/m$ et $P 2_1$. La densité mesurée $d = 6{,}81$ implique 4 motifs Tl_2CuI_3 par maille élémentaire ($d_x = 6{,}812$).

En raison de la nature des cristaux la détermination de la structure n'a pas encore été entreprise.

(*) Séance du 17 janvier 1977.

(1) C. Sandonnini, *Gazz. Chim. ital.*, 44 I, 1914, p. 327.

Faculté des Sciences de Nantes,
E.R.A. 472,
Laboratoire de Chimie minérale B,
38, *boulevard Michelet,*
44037 *Nantes Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système ternaire* Au-Ge-Te (II) : *triangulation, lignes quasi binaires* $AuTe_2$-GeTe *et* Au-GeTe, *solution solide ternaire au voisinage de* GeTe. Note (*) de **Bernard Legendre, Jean-Charles Rouland** et **Charles Souleau**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons dans une précédente Note (1) montré que la solution solide binaire au voisinage de GeTe était limitée à l'intervalle de composition 50,1-51,8 atomes de Te pour-cent vers 300°C. Nous avons étudié par la suite le système ternaire Au-Ge-Te et nous avons mis en évidence deux lignes quasi binaires convergentes vers GeTe : $AuTe_2$-GeTe et Au-GeTe. Ces lignes quasi binaires sont étudiées par ATD, rayons X et métallographie. Au voisinage de GeTe elles rencontrent une solution solide d'or dans $GeTe_{1\pm x}$ dont nous avons approximativement défini l'étendue par des mesures de microdureté. Nous proposons des interprétations théoriques des diagrammes de phases de ces coupes au niveau de cette solution solide.

We have already shown (1) *that binary solid solution around* GeTe *was limited at* 300°C, *between* 50.1 *and* 51.8 *atoms of tellurium per cent. Then we have studied the ternary system* Au-Ge-Te *and we have found two quasi binary sections:* $AuTe_2$-GeTe *and* Au-GeTe. *These quasi binary sections are studied by DTA, X-rays and metallography. Near* GeTe *they meet a ternary solid solution of gold in* $GeTe_{1\pm x}$ *the range of which we have established by microhardness measurement. We propose theoretical interpretations of phase diagrams of these sections in the neighborhood of this solid solution.*

Dans le cadre de l'étude systématique des diagrammes de phases des systèmes ternaires formés d'éléments appartenant aux groupes I_B, IV_B et VI_B de la classification périodique [(2) à (5)], nous avons étudié le ternaire or-germanium-tellure qui comporte deux lignes

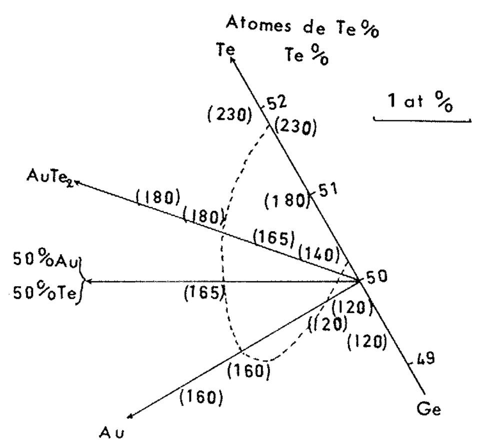


Fig. 1. — Solution solide ternaire Au dans GeTe limitée par mesure de microdureté (degrés vickers) vers 300°.

quasi binaires convergentes vers GeTe : Au-GeTe et $AuTe_2$-GeTe. Ces deux lignes divisent le ternaire en trois sous-ternaires présentant des réactions eutectiques simples qui seront étudiées par ailleurs. L'existence d'une solution solide de basse et haute température (1) autour de GeTe complique les diagrammes d'équilibres des coupes quasi binaires au voisinage de GeTe. Nous avons cependant choisi de faire aboutir ces coupes à la composition 50 atomes pour-cent en Te et en Ge car nous avons pu mesurer que le terme de la solution

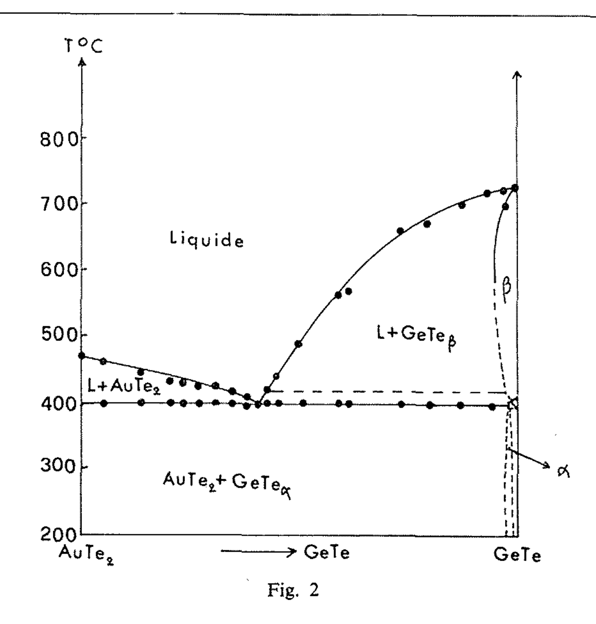


Fig. 2

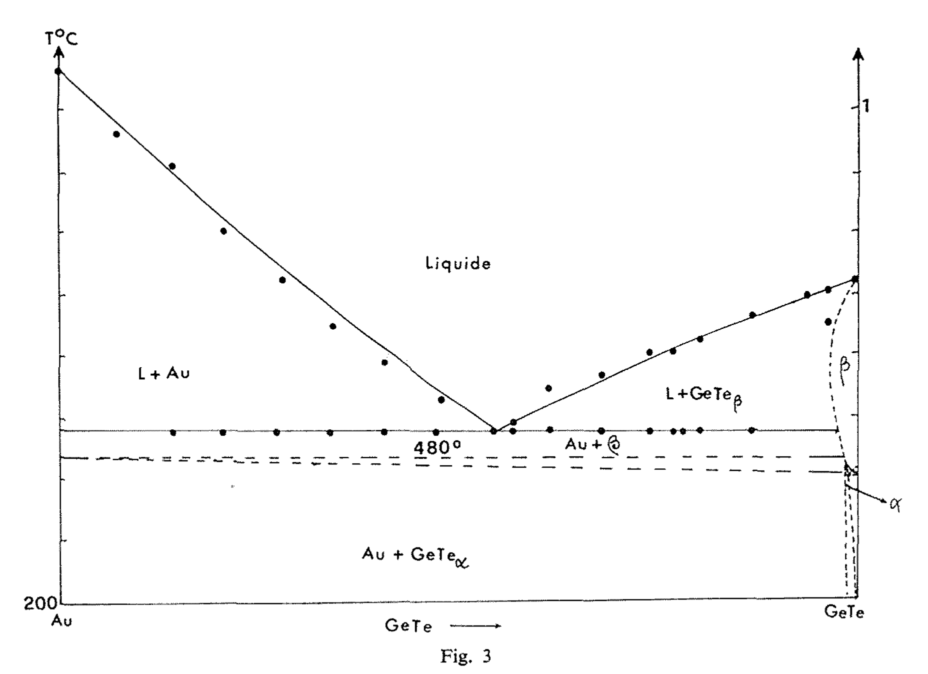


Fig. 3

solide de type β c. f. c. de haute température qui fond de façon congruente à 724°C correspond à cette composition, alors qu'à basse température, elle est située hors de la solution solide.

Dans un premier temps nous avons déterminé l'étendue de la solution solide ternaire d'or dans $GeTe_{1\pm x}$ par des mesures de microdureté (*fig.* 1) sur des alliages ternaires Au-Ge-Te préparés dans des conditions identiques à celles décrites à propos de l'étude de la solution solide $GeTe_{1\pm x}$ ([1]) en respectant un recuit de 6 000 h à 300°C. Ces mesures permettent de donner une limite approximative de la solution solide qui fera par ailleurs l'objet d'une étude par des mesures électriques.

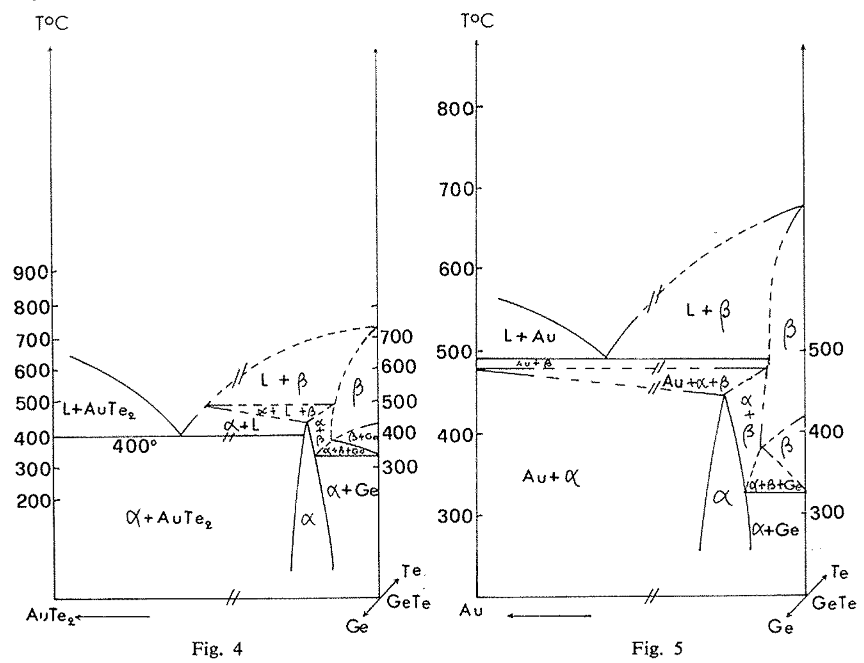


Fig. 4 Fig. 5

Dans un second temps nous avons étudié les lignes quasi binaires Au-GeTe et $AuTe_2$-GeTe en faisant abstraction des phénomènes qui se produisent au voisinage de GeTe. Ces deux lignes ont été étudiées par ATD, métallographie et analyse radiocristallographique. Les diagrammes de phases des figures 2 et 3 sont établis à partir des pics d'ATD enregistrés en montée en température (5°C . mn^{-1}), contre un témoin inerte d'alumine, les échantillons étant placés en ampoules de silice scellées sous vide. On observe l'existence de deux eutectiques simples dont les compositions sont les suivantes :

	$AuTe_2$-GeTe (400°C) (at. %)	Au-GeTe (480°C) (at. %)
Au..........	20	46,66
Ge..........	20	26,66
Te..........	60	26,66

Nous proposons enfin deux hypothèses sur la nature des diagrammes de phases de ces deux lignes qui perdent leur caractère de quasi binaire au voisinage de la solution solide d'or dans $GeTe_{1\pm x}$ (*fig.* 4 et 5).

(*) Séance du 17 janvier 1977.

(1) B. LEGENDRE et C. SOULEAU, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 315.
(2) B. LEGENDRE et C. SOULEAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, n° 2, p. 469.
(3) B. LEGENDRE et C. SOULEAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, n° 2, p. 473.
(4) B. LEGENDRE et C. SOULEAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, n° 11-12, p. 2475.
(5) J.-C. ROULAND, B. LEGENDRE et C. SOULEAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, n° 11-12, p. 1614.

Laboratoire de Chimie minérale,
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques
et biologiques,
rue Jean-Baptiste-Clément,
92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Réaction apparente de la combinaison anthracène-lithium sur l'éther éthylique, en présence d'un tosylate.* Note (*) de **Éliane Deschamps** et **Jean-Paul Mazaleyrat**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La formation du (α-éthoxyéthyl)-9 dihydro-9,10 anthracène **3** au cours de la réaction du tosylate de 2-octyle sur une solution éthérée d'anthracène-lithium indique l'arrachement d'un hydrogène de l'éther éthylique par un radical tolyle intermédiaire.

In the reaction of lithium-anthracenylide with 2-octyl tosylate in ethereal solution, the hydrogen abstraction from the solvent, which leads to 9-(α-*ethoxyethyl*) 9,10-*dihydroanthracene, does not occur by the reagent, but by a tolyl radical intermediate.*

Il est connu que les combinaisons métaux alcalins-hydrocarbures aromatiques sont susceptibles d'arracher un proton du THF [([1]), ([2])], mais on ne connait que peu d'exemples d'une telle réaction lorsque le solvant est l'éther éthylique [([3]), ([4])]. Au cours de l'étude de l'action d'une solution éthérée de combinaison anthracène-lithium sur un tosylate d'alcoyle, nous avons enregistré la présence d'un composé provenant d'une réaction sur le solvant et nous proposons un mécanisme rendant compte de sa formation.

, Li^+ $ROSO_2$—C₆H₄—CH_3

1 **2** **3** **4**

($R = CH_3CH(CH_2)_5CH_3$)

Schéma 1

L'action d'un excès de combinaison anthracène-lithium **1** (0,06 mole) (schéma 1), en solution dans l'éther éthylique, sur le tosylate de 2-octyle **2** (0,015 mole) conduit comme attendu ([5]) après hydrolyse, essentiellement au 2-octanol (Rdt = 85 %). La CPG du mélange réactionnel brut indique l'absence de composés d'alcoylation réductrice de l'anthracène du type **4** [dont des échantillons authentiques ont été obtenus d'autre part ([6])], qui proviendraient d'une éventuelle rupture de la liaison R—O du tosylate. On constate au contraire la présence de toluène (Rdt = 10 %), ainsi que d'un produit lourd en proportion très faible (Rdt ≃ 5 %) (les rendements indiqués ont été obtenus en CPG par la méthode de l'étalon interne pour le 2-octanol et le toluène, et uniquement par un rapport de surfaces de pics pour le composé **3**), auquel nous avons pu attribuer sans ambiguïté la structure **3** [Analyse : calculé C 85,67; H 7,99; O 6,34; trouvé C 85,85; H 7,89; O 5,94. Spectre de Masse (70 eV) : pic moléculaire à *m/e* 252. Spectre de RMN ($CDCl_3$, TMS δ en parties par million) : 8 H à 7,13 (s); 1 H à 4,19 (d. J = 19 Hz); 1 H à 3,97 (d. J = 6,5 Hz); 1 H à 3,73 (d. J = 19 Hz); 3 H entre 3 et 3,7 (m); 3 H à 1,00 (t. J = 6,5 Hz); 3 H à 0,97 (d. J = 6,5 Hz)].

On s'attendrait à ce que le composé **3** provienne de l'arrachement d'un hydrogène de l'éther par le radical anion ou le dianion anthracène, cette dernière entité étant susceptible d'arracher un proton du THF ([2]). Cette voie doit cependant être écartée car nous avons montré que le composé **3** n'apparaît qu'après addition du tosylate **2** au mélange réactionnel, et demeure absent même après agitation prolongée (16 h) de la solution éthérée de combinaison anthracène-lithium seule.

La formation du composé **3** est donc certainement liée à celle du toluène, produit également mis en évidence lors de la réduction des tosylates ([5]) et des *p*-toluène sulfonamides [([7]), ([8])] par des réactifs donneurs d'électrons tels que le sodium dans l'ammoniac liquide ou les combinaisons métaux alcalins-hydrocarbures aromatiques.

Plusieurs mécanismes impliquant la formation, soit du radical, soit de l'anion tolyle, ont été proposés pour rendre compte de la présence de toluène ([8]), et les présents résultats apportent des informations sur ce point. En effet, comme il est connu que le phényllithium est relativement stable en solution éthérée ([9]), l'arrachement de l'hydrogène α de l'éther éthylique par l'anion tolyle paraît devoir être écarté, et l'intervention du radical tolyle plus probable. Il a été montré en effet qu'au cours de la déshalogénation réductrice de la N-(*o*-chlorobenzal) aniline par les métaux alcalins, ou par les combinaisons métaux alcalins-naphtalène, l'hydrogène α de l'éther éthylique est arraché par un radical $Ar^{\bullet}$, plutôt que par un anion Ar^{-} ([4]). Dans le cas présent, l'intervention du radical tolyle permet d'expliquer la formation du composé **3** car elle conduit à un radical éthoxyéthyle relativement stable, auquel il suffit de se recombiner à un radical anion anthracène en excès dans le milieu pour aboutir après hydrolyse au composé **3** (schéma 2). Il est à noter que c'est précisément par un tel processus de recombinaison radical-radical anion, qu'ont lieu le plus généralement les alcoylations des combinaisons métaux alcalins-hydrocarbures aromatiques ([10]) (on pourrait envisager que le radical tolyle soit lui-même capté par les radicaux anions anthracène présents dans le milieu, ce qui conduirait après hydrolyse au tolyl-9 dihydro-9,10 anthracène. Nous n'avons pas détecté ce composé, mais il est possible qu'il soit présent à l'état de traces).

CH_3–C_6H_4• + $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ ⟶ CH_3–C_6H_5 + $CH_3\dot{C}HOCH_2CH_3$

$CH_3\dot{C}HOCH_2CH_3$ + [anthracène]$^{\dot{-}}$, Li^+ ⟶ H, Li ; H, $C(H)(CH_3)(OCH_2CH_3)$ (dihydro-9,10 anthracène) $\xrightarrow{H_2O}$ **3**

Schéma

Par conséquent, la présence du composé **3** accompagnant celle du toluène nous semble constituer une bonne présomption de l'existence d'un radical tolyle intermédiaire lors de l'action des radicaux anions anthracène sur les tosylates.

Les présents résultats soulèvent également une autre question concernant la réactivité des radicaux-anions anthracène, qui malgré la grande affinité électronique de ce dernier ([11]), réagissent sur les tosylates uniquement par transfert d'électron conduisant à la rupture S – O

et à l'alcool correspondant, et pas du tout *via* une réaction de type S_{N2} comme cela a été proposé dans le cas des mésylates [12], qui conduirait à la rupture C—O et à la formation de dihydroanthracènes alcoylés. Nous reviendrons dans une publication ultérieure [6] sur ce problème de compétition entre S_{N2} et transfert d'électron.

(*) Séance du 24 janvier 1977.

[1] T. Fujita, K. Suga et S. Watanabe, *Aust. J. Chem.*, 24, 1971, p. 2705. T. Fujita, K. Suga et S. Watanabe, *Synthesis*, 1972, p. 630. J. C. Carnahan Jr et W. D. Closson, *J. Org. Chem.*, 37, 1972, p. 4469. C. Fabre et M. Hadj Ali Salem, résultats inédits, voir *Thèse*, *C.N.R.S.*, n° AO 8246, Paris VI, 1974.
[2] G. Levin, J. Jagur-Grodzinski et M. Szwarc, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 2268.
[3] J. G. Smith et I. Ho, *J. Org. Chem.*, 37, 1972, p. 4260.
[4] J. G. Smith et I. Ho, *J. Org. Chem.*, 38, 1973, p. 3601.
[5] W. D. Closson, P. Wriede et S. Bank, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1581.
[6] M. Malissard, J. P. Mazaleyrat et Z. Welvart, résultats (à paraître).
[7] J. Kovacs et U. R. Ghatak, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 119.
[8] W. D. Closson, S. Ji et S. Schulenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 650.
[9] B. J. Wakefield, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon Press, 1974, p. 198.
[10] J. F. Garst, *Accounts of Chem. Res.*, 1971, p. 400.
[11] M. Szwarc dans *Progress in Physical Organic Chemistry*, VI, A. Streitweiser Jr et R. W. Taft, éd., Interscience, 1968, p. 323.
[12] J. R. Ganson, S. Schulenberg et W. D. Closson, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 4397.

C.N.R.S.,
Groupe de Recherche n° 12,
2 *à* 8, *rue Henri-Dunant,*
94320 *Thiais.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Synthèses de benzo [f] naphthyridines-*1.7 *et de benzo [h] naphthyridines-*1.6. Note (*) de **Alain Godard, Daniel Brunet, Guy Queguiner** et **Paul Pastour**, présentée par M. Henri Normant.

Nous décrivons la synthèse d'une cinquantaine de benzo [f] naphthyridines-1.7 et de benzo [h] naphthyridines-1.6 par application de la réaction de Friedlander.

We synthesized about fifty benzo [f] 1.7-naphthyridines and benzo [h] 1.6-naphthyridines by the Friedlander's method.

La bibliographie des benzonaphthyridines montre que ces dérivés ont été beaucoup étudiés en raison surtout de leurs propriétés thérapeutiques reconnues ou potentielles.

La plupart des synthèses classiques du cycle de la quinoléine ont été utilisées pour préparer les benzonaphthyridines. Cependant, il semble que l'une d'entre elles, la réaction de Friedlander, ait été peu essayée. Seul, Barkley ([1]) a préparé trois dérivés de la benzo [f] naphthyridine-1.7 par une méthode adaptée de la synthèse de Friedlander et Borsche en faisant réagir l'amino-3 *p*-tolyliminométhyl-4 quinoléine avec un composé à méthylène activé.

L'insuccès de la méthode de Friedlander dans cette série est sans doute dû à la difficulté d'accès aux orthoaminoaldéhydes de la quinoléine, or nous avons réussi à synthétiser la formyl-2 amino-3 quinoléine **1**, la formyl-3 amino-2 quinoléine **2**, la formyl-3 amino-4 quinoléine **3** et la formyl-4 amino-3 quinoléine **4** ([2]).

1   2   4 R = H; 5 R = CH_3 3 R = H; 6 R = CH_3

Nous décrivons ci-dessous la synthèse de benzo [f] naphthyridines-1.7 et de benzo [h] naphthyridines-1.6 par application de la réaction de Friedlander aux orthoaminoaldéhydes **3** et **4** ainsi qu'à leurs dérivés méthylés en 2, **5** et **6**.

Nous avons fait réagir un composé à méthylène activé de type $R_1COCH_2R_2$ et R_3CH_2CN en proportion stœchiométrique avec les orthoaminoaldéhydes **3**, **4**, **5** et **6** dans l'alcool éthylique et en présence d'une base telle que la pipéridine, la potasse alcoolique ou l'éthylate de sodium.

Les composés synthétisés sont les suivants :

– *dans la série de la benzo [f] naphthyridine-*1.7.

7 ← ($R_1COCH_2R_2$, base) — 4 R = H; 5 R = CH_3 — (R_3CH_2CN, base) → 8

7 R, R_1, R_2, F (°C) : H, CH_3, H, 100 [6]; H, H, CH_3, 110; CH_3, CH_3, H, 115; CH_3, H, CH_3, 128; H, CH_3, CH_3, 156; CH_3, CH_3, CH_3, 155; H, CH_3, $COCH_3$, 151; CH_3, CH_3, $COCH_3$, 150; H, CH_3, CO_2Et, 124; CH_3, CH_3, CO_2Et, 145; H, Ph, H, 157 [1]; CH_3, Ph, H, 140; H, pyridyl-2, H, 200; CH_3, pyridyl-2, H, 172; H, thiényl-2, H, 169; CH_3, thiényl-2, H, 164; H, $-(CH_2)_3-$, 100; CH_3, $-(CH_2)_3-$, 140; H, $-(CH_2)_4-$, 112; CH_3, $-(CH_2)_4-$, 151.

TABLEAU

Amino-aldéhyde	Base	Benzo naphthyridine
4	Pyridine	**12**
	KOH	**13**
5	Pipéridine ou KOH	Mélange en proportion équivalente de **12** et **13**
3	Pipéridine ou KOH	**15**
6	Pipéridine ou KOH	Mélange de 80 % de **15** et de 20 % de **14**

8 R, R_3, F (°C) : H, CN, > 300; CH_3, CN, > 300; H, $CONH_2$, > 280; CH_3, $CONH_2$, > 280;

— *dans la série de la benzo [h] naphthyridine*-1.6.

R₁
R₂
N
N
R
R₁COCH₂R₂
base
3 R = H
6 R = CH_3
R₃CH₂CN
base
NH₂
R₃
N
N
R
9
10

9 R, R_1, R_2, F (°C) : H, CH_3, H, 106; H, H, CH_3, 147; CH_3, CH_3, H, 106 [[8] [9]]; CH_3, H, CH_3, 165; H, CH_3, CH_3, 154; CH_3, CH_3, CH_3, 168; H, CH_3, $COCH_3$, 156; CH_3, CH_3, $COCH_3$, 150; H, CH_3, CO_2Et, 146; CH_3, CH_3, CO_2Et, 171; H, Ph, H, 141; CH_3, Ph, H, 163; H, pyridyl-2, H, 170; CH_3, pyridyl-2, H, 194, H, thiényl-2, H, 135; CH_3, thiényl-2, H, 156; H, $-(CH_2)_3-$, 143; CH_3, $-(CH_2)_3-$, 168; H, $-(CH_2)_4-$, 170; CH_3, $-(CH_2)_4-$, 170.

10 R, R_3, F (°C) : H, CN, > 300; CH_3, CN, > 300; H, $CONH_2$, > 280; CH_3, $CONH_2$, > 280.

Les hétérocycles non substitués et quelques dérivés de la benzo [*h*] naphthyridine-1.6 et de la benzo [*f*] naphthyridine-1.7 ont été synthétisés en appliquant à l'amino-4 quinoléine et à l'amino-3 quinoléine les méthodes de préparation du cycle de la quinoléine [[3] à [7], [10]]. En ce qui concerne les hétérocycles obtenus à partir de l'amino-3 quinoléine, il existe une ambiguïté puisque la cyclisation peut se faire soit sur le sommet 2 pour donner une benzo [*b*] naphthyridine-1.5 soit sur le sommet 3 pour donner une benzo [*f*] naphthyridine-1.7. En s'appuyant sur l'analyse des spectres de masse et des

spectres ultraviolets et RMN, Buu-Hoi ([7]) puis Paudler et Kress ([6]) concluent à la cyclisation en 3. Nos résultats confirment cette conclusion. Le type de réaction que nous avons utilisé nous a permis en particulier de synthétiser de manière univoque (**4** → **11**) la méthyl-3 benzo [*f*] naphthyridine-1.7 **11** que Paudler et Kress avaient synthétisé de la manière suivante :

H^+, $CH_3COCH_2CO_2Et$; $POCl_3$; $Pd/CaCO_3$, H_2

CH_3COCH_3, KOH-EtOH

4 **11**

Les caractéristiques physiques et spectrales du produit que nous avons obtenu et de la benzonaphthyridine obtenue par Paudler et Kress sont comparables.

Nous avons fait également réagir le cyanacétate d'éthyle avec les aminoformyl quinoléines **3**, **4**, **5** et **6**. Ces réactions peuvent donner naissances à deux types de composés :

4, **5** $\xrightarrow[\text{base}]{CNCH_2CO_2Et}$ **12** et (ou) **13**

3, **6** $\xrightarrow[\text{base}]{CNCH_2CO_2Et}$ **14** et (ou) **15**

Nous avons réuni les différents résultats dans le tableau.

Les facteurs entrant en jeu dans cette réaction sont trop nombreux pour que l'on puisse donner une interprétation précise des résultats obtenus dans l'état actuel de nos expériences.

En conclusion, nous décrivons une préparation aisée des dérivés de la benzo [*f*] naphthyridine-1.7 et de la benzo [*h*] naphthyridine-1.6. Cette synthèse peut être étendue à la préparation d'autres dérivés de ces hétérocycles.

(*) Séance du 3 janvier 1977.

(1) R. P. Barkley, *Dissert Abstracts*, 23, 1963, p. 3628.
(2) A. Godard, G. Queguiner et P. Pastour, publication en cours.
(3) C. R. Hauser et G. A. Reynolds, *J. Org. Chem.* 15, 1950, p. 1224.
(4) Y. Kobayaski, I. Kumadaki et K. Morinaga, *Chem. Pharm. Bull.*, 17, 1969, p. 1511.
(5) M. Shimizu, *J. Pharm. Soc. Japan*, 64, 1944, p. 48.
(6) W. W. Paudler et T. J. Kress, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 2616.
(7) Ng. Ph. Buu-Hoi, R. Royer et M. H. Mabart, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 2048.
(8) W. Marzwald, *Ann. Chem.*, 279, 1894, p. 22.
(9) L. U. Giul'Budagyan et V. G. Durgaryan, *Arm. Khim. Zh.*, 24, 1971, p. 1937.
(10) Y. Hamada, I. Takeuchi et M. Hirota, *Chem. Pharm. Bull.*, 22, 1974, p. 485.

Laboratoire
de Chimie organique hétérocyclique,
Institut national supérieur
de Chimie industrielle de Rouen
et Institut scientifique
de Haute-Normandie,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle voie d'accès à des conducteurs organiques : action du thiocyanogène sur le tétrathiofulvalène et le tétraméthyltétrathiofulvalène.* Note (*) de **Helena Strzelecka**, **Louis Giral**, **Jean-Marc Fabre**, **Eliane Torreilles** et **Gérard Brun**, présentée par M. Henri Normant.

L'oxydation directe par $(SCN)_2$ des donneurs de type TTF conduit aux sels dont la stœchiométrie varie en fonction du rapport molaire des réactifs. Dans cette réaction on observe des différences de comportement entre TTF et TMTTF. Certains des sels obtenus sont de bons conducteurs.

Direct oxidation by $(SCN)_2$ *of type donors leads to salts whose stoechiometry varies with the molar ratio of the reactants. In this reaction one may notice the different behaviour of* TTF *and* TMTTF. *Some of the salts obtained are good conductors.*

La découverte des propriétés métalliques du tétrathiofulvalène-tétracyanoquinodiméthane (TTF—TCNQ) [1] a suscité de nombreux travaux ayant pour but de préparer de nouveaux complexes du TTF avec des accepteurs organiques ou minéraux [2].

C'est ainsi que des sels du type TTF_mX_n (X = Cl, Br, I) souvent de composition non stœchiométrique ont été obtenus par oxydation directe du TTF par les halogènes. Certains de ces complexes ont un caractère métallique : par exemple, $TTF_1Br_{(0,71\text{-}0,76)}$ et TTF_7I_5 dont les conductivités à température ambiante sont respectivement de 200-500 $(\Omega.cm)^{-1}$ [3] et 300 $(\Omega.cm)^{-1}$ [4]. Un complexe analogue $(TTF_{11}I_8)$ a été préparé à partir de $TTF_3(BF_4)_2$ par une réaction de double échange [5].

Cette dernière méthode a été préconisée pour former les complexes du TTF avec comme contre-ion SCN^-. Le thiocyanogène $(SCN)_2$ est un pseudohalogène dont le potentiel d'oxydo-réduction est intermédiaire entre celui du brome et de l'iode [6]. Aussi avons nous pensé qu'il pourrait se comporter comme les halogènes et oxyder directement des donneurs du type TTF. L'expérience a montré le bien-fondé de nos prévisions. En effet, si on traite le tétrathiofulvalène (TTF) **1** ou son homologue tétraméthylé (TMTTF) **2** dissous dans un solvant anhydre par une solution de thiocyanogène [7], on obtient des sels dont la composition stœchiométrique (déterminée par micro-analyse) dépend du rapport des réactifs mis en jeu. Les mesures de conductivité de ces sels (effectuées sur les poudres comprimées) montrent que leurs propriétés électriques sont liées directement à leur stœchiométrie. Les résultats sont groupés dans le tableau.

L'examen du tableau montre :

(*a*) qu'à partir des donneurs **1** et **2** on obtient des sels conducteurs quand le rapport des réactifs

$$\text{donneur}/(SCN)_2 > 1;$$

(*b*) l'oxydation de **1** s'arrête au stade du sel **4**; dans aucun cas nous n'avons pu mettre en évidence la formation du sel :

S S ⊕ — ⊕ S S , 2 SCN^-

En revanche, l'oxydation de **2** conduit, en présence de quantités appropriées (*voir* tableau) de $(SCN)_2$, au sel du dication **7**.

Cette différence de comportement entre **1** et **2** est surprenante du fait que leurs potentiels de demi-vague polarographiques sont très semblables : ($E_{1/2}$ = 0,38 V pour **1** et 0,372 V pour **2**) [9].

TABLEAU

R = H : **1** (TTF) ; R = CH_3 : **2** (TMTTF) + x $(SCN)_2$ ⟶ $TTF_m SCN_n$ **3, 4** ; $TMTTF_m SCN_n$ **6, 7**

Donneur (1 mmole)	$(SCN)_2$ [a] (*x* mmoles)	Solvant de la réaction	Produit *m*	*n*	N°	Rdt (%)	Structure électronique	[b] Conductivité $[(\Omega.cm)^{-1}]$
1...........	0,25	CH_2Cl_2	2	1	**3**	73	TTF°, $TTF^{+\cdot}$, SCN^-	12
1...........	0,25	CH_3CN	2	1	**3**	73	*Idem*	5
1...........	0,5-1,1	CH_2Cl_2 ou CH_3CN ou C_2H_5OH	1	1	**4** [c]	100	$TTF^{+\cdot}$, SCN^-	0,5
2...........	0,25-0,4	CH_2Cl_2 ou CH_3CN	2	1	**6**	93	$TMTTF^{\circ}$, $TMTTF^{+\cdot}$, SCN^-	5
2...........	0,5-1,1	CH_2Cl_2 ou CH_3CN	1	2	**7** [d]	80	$TMTTF^{++}$, 2 SCN^-	Isolant

([a]) Solution 0,1 M dans CH_2Cl_2 anhydre.

([b]) Mesurée sur poudre comprimée.

([c]) **4** $\xrightarrow{\Delta\ CH_3CN}$ **5** Analyse correspond à $TTF_1(SCN)_{0,7}$ [8].

([d]) **7** $\xrightarrow{\Delta\ CH_3CN}$ **6**.

Nous avons de plus constaté que le chauffage du $TTF^{+\cdot}_1\ SCN^-$ **4**, dans l'acétonitrile, conduit irréversiblement au sel **5** de composition TTF, $(SCN)_{0,7}$ dont la conductivité est plus élevée que celle du monocation $[8\text{-}10\ (\Omega.cm)^{-1}]$.

Ce même traitement appliqué au composé **7**, isolant, conduit au sel **6** conducteur, avec un rendement élevé.

Cette méthode de thiocyanogénation s'avère être générale. En effet, elle s'applique aux dipyranylidènes [10]. Malheureusement, dans ce cas, les sels obtenus sont isolants [11].

En conclusion, l'action du thiocyanogène sur les donneurs de la série TTF est une méthode directe et efficace de synthèse de conducteurs organiques.

(*) Séance du 17 janvier 1977.

(1) A. F. GARITO et A. J. HEEGER, *Acc. Chem. Res.*, 7, 1974, p. 232.

(2) M. NARITA et Ch.U. PITTMAN Jr., *Synthesis*, 1976, p. 489 et références citées.

(3) S. J. LA PLACA, P. W. R. CARFIELD, R. THOMAS et B. A. SCOTT, *Solid State Comm.*, 17, 1975, p. 635.

(4) C. K. JOHNSON et C. R. WATSON, *J. Chem. Phys.*, 64, 1976, p. 2271.

(5) F. WUDL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 1962.

(6) C. S. G. PHILLIPS et R. J. P. WILLIAMS, *Inorganic Chemistry*, Oxford at the Clarendon Press, 1965, p. 469 : $x_2 + 2e^- \rightarrow 2x^-$: Br^- : 1,07; SCN^- : 0,77; I^- : 0,54 V.

(7) J. L. WOOD, *Organic Reactions*, III, John Wiley, New York, 1946, p. 240.

(8) Les spectres de Debye-Scherer, enregistrés par diffraction X, montrent pour les composés **3** et **5** une très grande ressemblance. Le sel TTF_1-SCN_1 **4** a un spectre plus riche et toutes les raies des spectres des composés **3** et **5** se retrouvent dans le diagramme du composé **4**.

(9) P. CALAS, J. M. FABRE, E. TORREILLES et L. GIRAL, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 901.

(10) J. ALIZON, J. GALLICE, H. ROBERT, G. DELPLANQUE, C. WEYL, C. FABRE et H. STRZELECKA, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 33, 1976, p. 91.

(11) C. FABRE et H. STRZELECKA, résultats non publiés.

H. S. :

C.N.R.S., Groupe de Recherche n° 12,
« Réactivité et Mécanismes en Chimie organique »,
2, rue H.-Dunant,
94320 *Thiais;*

L. G., J.-M. F. et E. T. :

Faculté des Sciences de Montpellier,
Laboratoire de Chimie organique structurale,
place Eugène-Bataillon,
34000 *Montpellier;*

G. B. :

Faculté des Sciences de Montpellier,
Laboratoire des Matériaux,
E.R.A. 324,
place Eugène-Bataillon,
34000 *Montpellier.*

CHIMIE VÉGÉTALE. — *La polycarpine, nouvel alcaloïde isoquinoléique de l'*Enantia polycarpa *Engl. et Diels, Annonacées* ([1]). Note (*) de **Akino Jössang, Michel Lebœuf, André Cavé, Mohamed Damak** et **Claude Riche**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Un nouvel alcaloïde, la polycarpine, a été isolé des écorces de tronc d'*Enantia polycarpa*. C'est une benzylidène-1 N-formyl-tétrahydroisoquinoléine, dont la structure, envisagée par l'examen de ses données spectrales, a été établie par l'étude de son spectre de rayons X. Sa signification biogénétique possible est discutée.

Polycarpine, a new alkaloid, has been isolated from trunk-bark of Enantia polycarpa, *Annonaceae. Its structure was suggested by spectral data as a 1-benzylidene N-formyl-tetrahydroisoquinoline, which was confirmed by X-ray analysis. Its possible biogenetic significance is discussed.*

Enantia polycarpa Engl. et Diels est une Annonacée arborescente originaire des sous-bois des forêts de Côte-d'Ivoire; c'est parmi les *Enantia* l'espèce la plus occidentale, puisque son aire de répartition ne s'étend que de la Sierra Leone à la Côte-d'Ivoire ([2]). Les écorces de tronc, fortement colorées en jaune, sont utilisées localement comme substance tinctoriale; le jus des écorces ou le décocté est également employé en médecine indigène pour soigner les plaies, la lèpre et les ophtalmies d'origines diverses ([3]).

L'étude antérieure de la composition alcaloïdique de ces écorces a permis d'isoler de la palmatine ([4]) accompagnée d'autres bases protoberbériniques voisines, la columbamine et la jatrorrhizine ([5]); la présence, surprenante, de quinidine et d'hydroquinidine en faible quantité a été également signalée ([6]).

Disposant d'écorces de tronc récoltées en Côte-d'Ivoire, il nous a paru intéressant de compléter ces études par l'examen du contenu de ces écorces en alcaloïdes non quaternaires. Ceux-ci ont été extraits par le chloroforme en milieu alcalin et purifiés selon les méthodes usuelles (teneur : 0,7 %). Plusieurs alcaloïdes ont été séparés et identifiés ([7]); la présente Note a trait à l'isolement et à la détermination de la structure de l'un d'entre eux, apparemment nouveau, pour lequel le nom de *polycarpine* est proposé.

Éluée par le mélange chloroforme-méthanol (95 : 5) lors de la chromatographie de l'extrait alcaloïdique sur colonne d'alumine, la polycarpine, qui représente environ 2 % des alcaloïdes totaux non quaternaires, est ensuite purifiée par C.C.M. préparative sur gel de silice. Elle cristallise du méthanol, F 178-180°, $[\alpha]_D = 0$.

Sa formule brute $C_{21}H_{23}O_6N$, déduite de l'analyse centésimale, est confirmée par spectrométrie de masse à haute résolution ($M^+ = 385{,}1527$; pic de base). Le spectre de masse présente en outre des fragmentations importantes à *m/e* 368 (47 %), 357 (35 %), 356 (10 %), 342 (27 %), 340 (26 %), 324 (47 %), 310 (12 %), 192 (8 %). Les pics à *m/e* 357 (M-CO) et 356 (M-CHO) suggèrent la présence d'un groupe N-formyle. Le fragment à *m/e* 192 peut provenir d'un ion dihydroisoquinoléique portant deux méthoxy aromatiques; la faible intensité de cette fragmentation, jointe au fait que le pic de base est constitué par l'ion moléculaire, sont en faveur pour la polycarpine d'une structure tétrahydroisoquinoléique stabilisée par un substituant benzylidène en α de l'azote.

Le spectre infrarouge de la polycarpine (KBr) présente des bandes d'absorption à 3 260, 1 670 (amide) et 1 620 cm^{-1}. Le spectre ultraviolet [λ_{max}^{EtOH}, nm, (log ε)] : 222 (4,47), 262 ép. (4,02), 332 (4,23), qui subit un déplacement bathochrome en milieu alcalin : max 234, 264 ép., 306, 374, indique la présence d'une fonction phénolique.

Le spectre de RMN ($CDCl_3$, δ TMS = 0) de la polycarpine révèle la présence de quatre méthoxy aromatiques (quatre singulets à 3.86 : 3 H : 3.91 : 6 H : 3.94 : 3 H), de deux méthylènes (deux triplets à 2.81 et 3.97 : J = 6 Hz) et de cinq protons aromatiques et/ou oléfiniques (trois singulets de 1 H à 6.60, 6.89 et 7.27 : deux doublets de 1 H chacun à 6.46 et 7.02, J = 9 Hz, couplage *ortho*). Il présente de plus un singulet (1 H) à 8.14 attribuable au proton du groupe formamide et un signal à 6.28 disparaissant par deutériation (OH phénolique).

L'ensemble de ces données permet de postuler pour la polycarpine la structure d'une benzylidène-1 tétrahydroisoquinoléine N-formylée, substitué sur le cycle A par deux méthoxy, le cycle C comportant deux méthoxy et un phénol, sans qu'il soit possible de fixer la position de chacun de ces substituants. Cette hypothèse a pu être confirmée, et la structure totalement élucidée, grâce à l'analyse par diffraction des rayons X de la polycarpine.

Celle-ci cristallise dans le système triclinique, groupe spatial $P\bar{1}$ avec deux molécules dans la maille élémentaire. Les paramètres de cette dernière sont : $a = 8.480$, $b = 8.867$, $c = 14.077$ Å, $\alpha = 100.36$, $\beta = 87.46$ et $\gamma = 109.55°$. Les intensités des réflexions ont été mesurées sur un diffractomètre automatique « Philips PW 1100 » avec la radiation K_α du cuivre ($\lambda = 1.541\ 78$ Å). La résolution de cette structure par les méthodes directes a été difficile. Nous avons utilisé successivement la méthode d'addition symbolique [8] et la fonction des phases [9] pour faire une première sélection parmi les hypothèses envisagées, puis le programme MULTAN [10] pour étendre le nombre des phases connues et enfin le test très récent des quartets négatifs [11] dont l'application s'est révélée indispensable.

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique ont été affinés par la méthode des moindres carrés jusqu'à un facteur résiduel R de 0.078 avec 2 791 intensités observées.

La molécule est vue en perspective sur la figure. Pour des raisons stériques évidentes, le groupement phényle n'est pas coplanaire avec le noyau isoquinoléine. Il fait un angle de 37° avec le plan moyen de ce dernier. La fonction amide fait un angle de 57° avec le plan

moyen de l'isoquinoléine. On observe dans le cristal une liaison hydrogène bifide, intramoléculaire entre l'hydroxyle et le méthoxyle voisin et intermoléculaire avec l'oxygène de l'amide.

La polycarpine, représentée sur la figure, possède donc la structure hydroxy-2' tétraméthoxy-6,7,3',4', benzylidène-1 N-formyl tétrahydroisoquinoléine.

En raison de la nature acylée de son azote, la polycarpine ne peut pas être considérée *sensu stricto* comme un alcaloïde; elle donne cependant des réactions positives avec les réactifs généraux des alcaloïdes (réactif de Valser-Mayer, réactif de Dragendorff). De plus la polycarpine représente une étape intéressante dans la biogenèse possible de certains alcaloïdes isoquinoléiques; elle résulte *a priori* de l'attaque par le formaldéhyde d'une imine dihydro-3,4 benzylisoquinoléique, et il semble qu'elle puisse conduire à une structure protoberbérinique : il a été en effet montré [12] que le simple traitement en milieu acide, à la température ambiante, d'un tel type de composé conduit avec de bons rendements aux protoberbérines correspondantes. Il est du reste à noter que les alcaloïdes majoritaires des écorces d'*Enantia polycarpa* appartiennent à ce groupe des protoberbérines.

Le matériel végétal en provenance de Côte-d'Ivoire nous a été aimablement fourni par l'Omnium chimique de Bruxelles.

(*) Séance du 14 février 1977.

(1) Partie XVI dans la série *Alcaloïdes des Annonacées*; partie XV, M. Hamonnière, M. Lebœuf et A. Cavé, *Phytochemistry*, 16, 1977 (sous presse).

(2) A. Le Thomas, *Adansonia*, 2, 1962, p. 300.

(3) A. Bouquet et M. Debray, *Plantes médicinales de la Côte-d'Ivoire*, Travaux et Documents de l'O.R.S.T.O.M., n° 32, Paris, 1974.

(4) A. Buzas, M. Osowiecki et G. Régnier, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1397.

(5) M. M. Nijland, A. M. H. Van Laer et O. F. Uffelie, *Pharm. Weekblad*, 101, 1966, p. 405.

(6) (*a*) A. Buzas, M. Osowiecki et G. Régnier, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2791; (*b*) . A. Buzas et C. Egnell, *Ann. pharm. fr.*, 23, 1965, p. 351.

(7) A. Jössang, M. Lebœuf et A. Cavé (à paraître).

(8) J. Karle et I. L. Karle, *Acta cryst.*, 21, 1966, p. 849.

(9) C. Riche, *Acta cryst.*, A 29, 1973, p. 133.

(10) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta cryst.*, A 27, 1971, p. 368.

(11) G. T. de Titta, J. W. Edmonds, D. A. Langs et H. Hauptman, *Acta cryst.*, A 31, 1975, p. 472.

(12) N. T. Le Quang Thuan et J. Gardent, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2401.

A. J., M. L. et A. C. :
Laboratoire de Matière médicale,
Faculté de Pharmacie,
92290 *Châtenay-Malabry;*

M. D. et C. R. :
Institut de Chimie
des Substances naturelles,
C.N.R.S.,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectre d'absorption optique de la phase β-alumine au néodyme.*

Note (*) de **Élisabeth Antic-Fidančev** et **Paul Caro**, présentée par M. Henri Moureu.

La phase de type β-alumine du système binaire Al_2O_3-Nd_2O_3 présente un spectre d'absorption optique à 4 K qui montre la présence d'au moins cinq sites cristallographiques différents pour la terre rare. La sonde ponctuelle $4f^3$ confirme ainsi les résultats obtenus précédemment avec la sonde ponctuelle $4f^6$ (Eu^{3+}).

The β-alumina type phase in the binary system Al_2O_3-Nd_2O_3 *has an optical absorption spectrum at* 4 K *which shows the existence of at least five different crystallographic sites for the rare earth. The* $4f^3$ *local structural probe confirms the results obtained previously with the* $4f^6$ *local structural probe* (Eu^{3+}).

L'étude, par analyse thermique, du système binaire Al_2O_3-Nd_2O_3 met en évidence l'existence d'un oxyde mixte à fusion congruente $NdAlO_3$ qui est une pérovskite à déformation rhomboédrique (a = 5,283 Å, α = 60°27, groupe d'espace R $\bar{3}$ c) [(1), (2)]. On observe un eutectique pour la composition 0,6 Al_2O_3-0,4 $NdAlO_3$ (0,8 Al_2O_3-0,2 Nd_2O_3). Les courbes suggèrent d'autre part autour de la composition 0,8 Al_2O_3-0,2 $NdAlO_3$, un point péritectique correspondant à l'existence d'un composé à fusion non congruente. Ce composé appartient à la famille des alumines-β, de structure hexagonale, groupe d'espace P $6_3/m$ m c (3).

On sait que le néodyme ($4f^3$) peut être utilisé comme une sonde structurale ponctuelle. En particulier, le nombre de raies observé pour la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ à 4 K indique, en général, le nombre de sites occupés par le néodyme dans une phase cristallographique donnée, ou le nombre de constituants d'un mélange de phases. Une étude précédente de la phase β-alumine au lanthane dopée à l'europium (4), par conséquent utilisant les propriétés des niveaux d'énergie de la configuration $4f^6$ pour obtenir des informations sondes ponctuelles, a montré que, dans le domaine d'existence de la phase β-alumine, (c'est-à-dire d'après des mesures de composition chimique à la sonde de Castaing pour des rapports Al_2O_3/Ln_2O_3 compris entre 10,3 et 14,7), la terre rare se trouvait dans au moins cinq sites cristallographiques distincts dont le degré d'occupation varie d'ailleurs dans l'intervalle de composition pour lequel la phase de type β-alumine est observée.

Il était intéressant de recouper l'indication obtenue, grâce aux transitions $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ de $4f^6$, sur le nombre de sites terres rares dans la phase β-alumine par l'examen des transitions $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ à 4 K du néodyme. M. J.-P. Coutures du Laboratoire des Ultra-Réfractaires à Odeillo a préparé pour nous une série d'échantillons fondus au four solaire dans l'intervalle de composition compris entre des rapports Al_2O_3/Nd_2O_3 de 7 à 14. Les échantillons ont été, soit fondus rapidement sous forme de pastilles de 1 g, puis refroidis à la vitesse de 300°C/s, soit maintenus à 1 900°C (présence simultanée de solide et de liquide) pendant une durée de 2 h puis refroidis lentement. Malgré les divers essais effectués il a été impossible d'obtenir des échantillons, monophasés ou biphasés, comme on pouvait l'espérer d'après le diagramme d'équilibre. Tous les échantillons sont en effet triphasés et montrent aux rayons X les spectres de la pérovskite $NdAlO_3$, de la phase corindon

α-Al_2O_3 et de la phase β-alumine, avec des rapports d'intensité variables selon les compositions. Il y a plus de β-Al_2O_3 pour des rapports Al_2O_3/Nd_2O_3 compris entre 7 et 9 et plus de α-Al_2O_3 pour des rapports Al_2O_3/Nd_2O_3 compris entre 10 et 14, mais la pérovskite est présente partout. Les mêmes difficultés avaient été rencontrées dans le cas de l'alumine-β au lanthane dopée à l'europium pour les échantillons préparés à partir de l'état liquide. Seule la réaction à l'état solide dans un four zircone permet d'obtenir des échantillons mono ou biphasés ([4]).

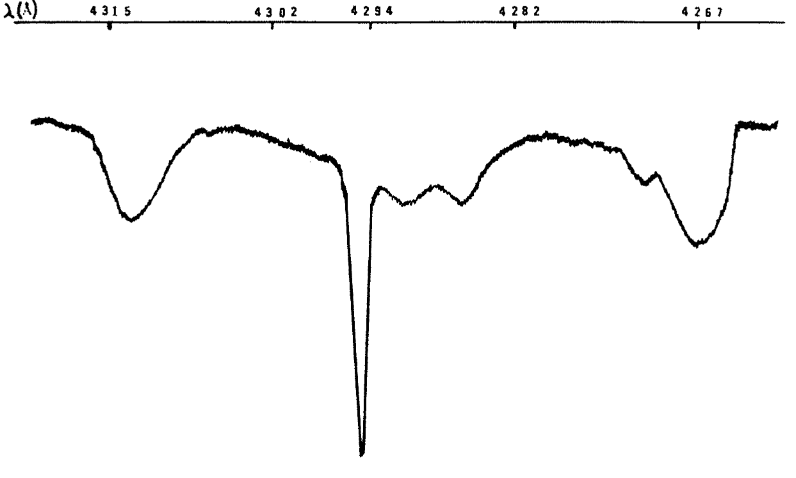


Fig. 1. — Spectre d'absorption à 4 K
d'un échantillon fondu de composition 14 Al_2O_3-1 Nd_2O_3.

Les spectres d'absorption optique, relevés à la température de l'hélium liquide, montrent tous nettement la raie très fine à 23 284 cm^{-1} caractéristique de la pérovskite $NdAlO_3$ ([5]). La figure 1 est le spectre d'absorption autour de 4 300 Å des échantillons de composition 14 Al_2O_3 pour 1 Nd_2O_3. Outre la raie très fine (largeur à mi-hauteur 7 cm^{-1}) de la pérovskite, on distingue cinq raies plus larges :

23 429 cm^{-1} (largeur à mi-hauteur 35 cm^{-1});

23 406 cm^{-1} (épaulement);

23 328 cm^{-1} (largeur à mi-hauteur 20 cm^{-1});

23 303 cm^{-1} (largeur à mi-hauteur 26 cm^{-1});

23 186 cm^{-1} (largeur à mi-hauteur 27 cm^{-1}).

Les échantillons jusqu'à 11 Al_2O_3 pour 1 Nd_2O_3 présentent le même type de spectre. Par contre de 10 Al_2O_3 pour 1 Nd_2O_3 à 7 Al_2O_3 pour 1 Nd_2O_3, on obtient le spectre figure 2, qui montre en plus de la raie de la pérovskite et des cinq raies ci-dessus, à 23 430, 23 405, 23 325, 23 305 et 23 196 cm^{-1} respectivement, donc à peine déplacées, trois raies supplémentaires, du côté rouge par rapport à la raie $NdAlO_3$, à 23 258, 23 182 et 23 134 cm^{-1}.

Les cinq raies $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ observées, en plus de la raie de $NdAlO_3$, dans le spectre d'absorption figure 1 sont en bon accord avec les cinq raies de fluorescence $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$

dans l'alumine-β au lanthane dopée à l'europium. Les raies paraissent presque inchangées en position dans les spectres de l'échantillon plus riche en oxyde de néodyme (*fig.* 2), mais les intensités relatives sont difficiles à apprécier.

Cependant, les trois raies supplémentaires dans l'échantillon (*fig.* 2) sont très proches des trois raies d'absorption caractéristiques de la phase $Nd_4Al_2O_9$ à 23 235, 23 179 et 23 137 cm^{-1} ([6]). On retrouve même dans le spectre (*fig.* 2) un petit épaulement à 23 271 cm^{-1}, attribué par erreur ([6]) à une trace de pérovskite dans les échantillons hypertrempés de composition 0,2 Al_2O_3-0,8 Nd_2O_3 qui présentent le spectre optique de

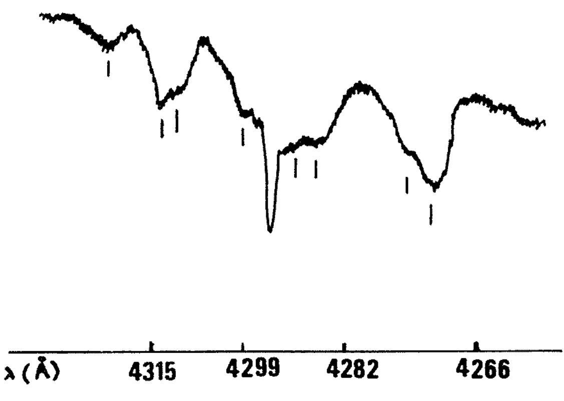


Fig. 2. — Spectre d'absorption à 4 K d'un échantillon fondu de composition 7 Al_2O_3-1 Nd_2O_3.

$Nd_4Al_2O_9$ en même temps que celui de A et B-Nd_2O_3. Ceci prouve que les échantillons du système binaire Al_2O_3-Nd_2O_3 obtenus à partir du liquide peuvent être un mélange de phases cristallines ayant de grandes différences de composition chimique.

Il semble cependant possible de retenir que les cinq raies larges de la figure 1 sont associées à l'alumine-β. La seule ambiguïté concerne l'unique raie située à 23 186 cm^{-1}, vers le rouge par rapport à la pérovskite. En effet, nous avons précédemment obtenu, par hypertrempe, des verres autour de la composition 0,8 Al_2O_3-0,2 Nd_2O_3 qui présentent une raie d'absorption à 23 182 cm^{-1}, mais cependant beaucoup plus large à mi-hauteur (172 cm^{-1}) que la raie observée ici ([5]). L'énergie pour la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ pour les quatre raies qui sont du côté bleu de la raie de la pérovskite est relativement élevée. Dans la série néphélauxétique ([7]) ([8]) de telles énergies correspondent à des sites pour lesquels la coordinence est élevée (10 à 12) et les distances lanthanides-coordinats grandes (2.60 à 2.80 Å pour néodyme-oxygène par exemple). Ceci est tout à fait en accord avec les résultats obtenus par l'étude des spectres de la sonde ponctuelle Eu^{3+} ([4]).

On remarquera que les raies optiques des figures 1 et 2 bien que larges, (largeur à mi-hauteur maximale 35 cm^{-1}) sont relativement bien définies, puisque pour les structures vitreuses les raies correspondantes ont une largeur à mi-hauteur d'au moins 90 cm^{-1}, et que dans le cas de la zircone cubique stabilisée par un mélange Y_2O_3-Nd_2O_3 elles ont une largeur à mi-hauteur d'au moins 50 cm^{-1} ([9]). La même observation concernant la finesse relative des raies a été faite pour Eu^{3+} dans l'alumine-β au lanthane ([4]).

Les résultats obtenus confirment donc que la phase alumine-β aux terres rares est :

– soit une structure complexe comprenant au moins cinq sites relativement définis dont plusieurs de haute coordinence pour la terre rare, ce nombre élevé étant probablement dû à des différences de position des anions vis-à-vis d'un même site cationique de base;

– soit un mélange de diverses phases, peut-être dispersées sous forme de microdomaines trop petits pour être décelés par les rayons X, ou bien encore trop voisines car, différant seulement par la composition de quelques plans atomiques, elles donnent des spectres de diffraction de rayons X pratiquement identiques.

M. Jean-Pierre Coutures, du Laboratoire des Ultra-Réfractaires à Odeillo, a apporté son efficace collaboration aux travaux qui font l'objet de la présente Note.

(*) Séance du 31 janvier 1977.

(1) M. Rollin et P. H. Than, *Rev. Int. Hautes Tempér.*, 2, 1965, p. 784.

(2) D. Goldberg, *Rev. Int. Hautes Tempér. Réfrac.*, 5, 1968, p. 181.

(3) R. S. Roth et S. Hasko, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 41, 4, 1958, p. 146.

(4) J. Dexpert-Ghys, M. Faucher et P. Caro, *J. Solid State Chem.*, 19, 1976, p. 193.

(5) J. P. Coutures, A. Rouanet, G. Benezech, E. Antic et P. Caro, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 693.

(6) J. P. Coutures, E. Antic et P. Caro, *Mat. Res. Bull.*, 11, 1976, p. 699.

(7) P. Caro et J. Derouet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 46.

(8) P. Caro et coll., *Colloque international du C.N.R.S. sur les Éléments lourds dans les Solides*, Lyon, juin 1976 (sous presse).

(9) E. Antic, J. P. Coutures, et P. Caro, *Vth European Conference on Thermophysical Properties of Solids at High Temperatures*, Moscou, 18-21 mai 1976.

C.N.R.S.,
Laboratoires de Bellevue,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Meudon-Bellevue.*

CATALYSE. — *Comparaison des spectres d'absorption infrarouge du butène-1, du méthylcyclopropane et de l'isobutylène adsorbés sur une alumine delta.* Note (*) de **Daniel Bianchi, Gérard Pajonk** et **Stanislas-Jean Teichner**, présentée par M. Georges Champetier.

Le butène-1, l'isobutylène et le méthylcyclopropane s'adsorbent sur l'alumine sous une forme analogue qui ne présente pas de caractère insaturé.

1-butene, isobutylene and methylcyclopropane are adsorbed on alumina under a similar form which does not exhibit an unsaturated character.

Dans le précédent travail [(1), (2), (3)] nous avons décrit une méthode d'enregistrement du spectre d'absorption infrarouge de la phase adsorbée sur un catalyseur au cours même de la réaction catalytique. Son application au cas de l'isomérisation du butène-1 sur l'alumine delta (« Degussa P ») a permis de mettre en évidence 2 espèces adsorbées à température ambiante. L'une est fixée physiquement de manière réversible et est présente sur l'alumine thermiquement activée au préalable ou non. L'autre est adsorbée irréversiblement et n'apparaît que si l'alumine catalyse l'isomérisation, ce qui n'est le cas qu'après un traitement d'activation sous pression réduite (10^{-5} Torr) à une température supérieure à 350°C.

Cette 2e phase, liée à la réaction d'isomérisation en butène-2 *cis* et *trans* ne présente pas de bandes d'absorption infrarouge au-dessus de 3 000 cm^{-1}. Ce fait indique la disparition dans l'espèce adsorbée du caractère insaturé, présent initialement dans le butène-1 gazeux ou adsorbé physiquement, sous forme du groupement $=C\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown H\end{smallmatrix}$. La disparition de ce caractère insaturé pourrait s'expliquer par la formation d'un ion carbonium du type $CH_3-CH_2-CH^+-CH_3$ qui serait le précurseur des isomères *cis* et *trans* [(4), (5)].

Certains auteurs (6), étudiant le spectre du chlorobutane $CH_3-CH_2-CHCl-CH_3$ et du chlorobutène $CH_3-CHCl-CH=CH_2$ dans du trichlorure d'antimoine fondu à 80°C, ont observé 2 spectres très proches l'un de l'autre, ne présentant pas de bandes au-dessus de 3 000 cm^{-1}, qui diffèrent cependant par le rapport des intensités des bandes des groupements CH_3 et des groupements CH_2, rapport plus élevé dans le cas du chlorobutane. Ces 2 spectres ont été assignés à l'ion carbonium $CH_3-CH_2-CH^+-CH_3$ pour le chlorobutane et à l'ion carbénium $CH_3-CH^+-CH=CH_2$ pour le chlorobutène. Les mêmes auteurs ont observé un spectre identique à celui du chlorobutène dans $SbCl_3$ en adsorbant du butène-1 sur un gel mixte de silice alumine. Ils concluent que malgré l'absence du caractère insaturé (pas de bandes au-dessus de 3 000 cm^{-1}), dans ces 2 cas l'espèce formée est l'ion $CH_3-CH^+-CH=CH_2$ dont le caractère insaturé a disparu par suite de la résonance de la liaison éthylénique sur au moins 3 carbones de la chaîne. Cette espèce serait un intermédiaire dans la réaction d'isomérisation du butène-1.

Dans le présent travail, nous nous sommes proposé de faire une discrimination entre une espèce réellement saturée, du type ion carbonium précédent, et une espèce en fait insaturée, du type ion carbénium, dont le caractère insaturé n'est pas apparent en infrarouge. Nous avons fait appel au butène-1 (3) et à d'autres composés isomères insaturés, le méthylcyclopropane et l'isobutylène. Il a été observé tout d'abord que ces 2 derniers composés ne s'adsorbent de manière irréversible sur l'alumine que si celle-ci est active vis-à-vis de

la réaction d'isomérisation du butène-1, c'est-à-dire après traitement sous pression réduite à plus de 350°C.

Le mode opératoire qui permet d'enregistrer le spectre d'absorption infrarouge de la phase adsorbée (à l'exclusion du spectre de la phase gazeuse ou du solide) a été décrit précédemment [(1), (2), (3)]. Les conditions d'enregistrement dans le présent travail sont les suivantes : masse des pastilles d'alumine delta : 62 mg, pression partielle du gaz (méthylcyclopropane ou isobutylène) dilué dans l'hélium : environ 20 Torr. Les pastilles sont traitées sous pression réduite à 520°C.

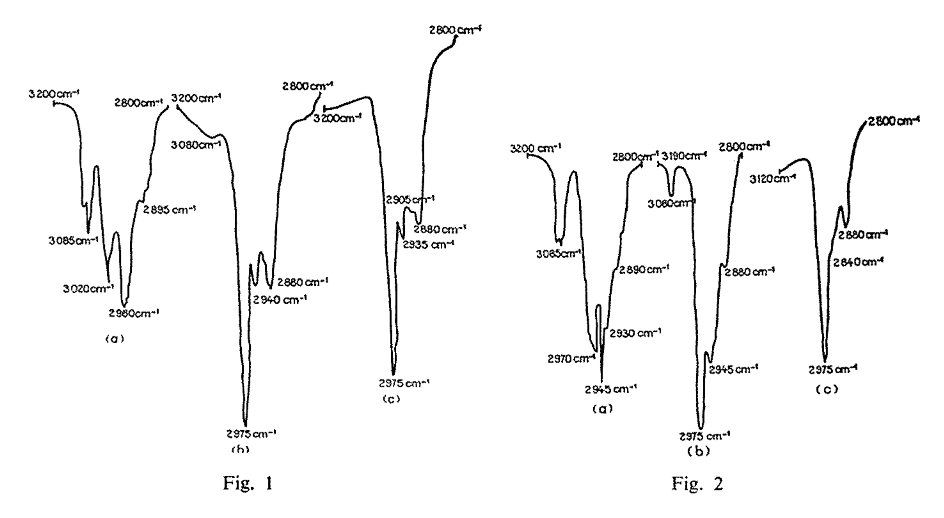


Fig. 1. — (*a*) Spectre du méthylcyclopropane gazeux; (*b*) spectre du méthylcyclopropane adsorbé à 25°C sous 20 Torr; (*c*) spectre du méthylcyclopropane après évacuation à 25°C ou sous 20 Torr à 45°C.

Fig. 2. — (*a*) Spectre de l'isobutylène gazeux; (*b*) spectre de l'isobutylène adsorbé à 25°C sous 20 Torr; (*c*) spectre de l'isobutylène après évacuation à 25°C ou sous 20 Torr à 45°C.

Le spectre infrarouge du méthylcyclopropane adsorbé à 25°C (*fig.* 1 *b*) indique la présence d'une faible bande au-dessus de 3 000 cm^{-1} dont la position est voisine de celles observées avec le composé gazeux (*fig.* 1 *a*). Cette bande au-dessus de 3 000 cm^{-1} traduit l'adsorption physique du méthylcyclopropane. Après la mise sous vide à 25°C qui provoque la désorption de la phase adsorbée physiquement, seule la phase adsorbée irréversiblement demeure et son spectre (*fig.* 1 *c*) est dépourvu de toute bande située au-dessus de 3 000 cm^{-1}. Si l'enregistrement est effectué sous courant du mélange hélium-méthylcyclopropane, en portant l'alumine à des températures croissantes le spectre d'absorption évolue depuis celui de la figure 1 *b* à celui de la figure 1 *c* qui est observé à partir de 45°C. La phase adsorbée physiquement devient ainsi instable à partir de cette température. Ensuite jusqu'à 110°C, le spectre d'absorption reste identique à celui de la figure 1 *c*. Par ailleurs, l'analyse par chromatographie de la phase gazeuse issue du système de cellules infrarouges, qui constitue un réacteur dynamique différentiel (3), indique l'absence de toute isomérisation de méthylcyclopropane, même au-dessus de 110°C.

Le spectre infrarouge de l'isobutylène adsorbé à 25°C (*fig.* 2 *b*) indique la présence d'une bande située au-dessus de 3 000 cm^{-1} dont la position est voisine de celle du

composé gazeux (*fig.* 2 *a*). Cette bande traduit l'adsorption physique du gaz. La mise sous vide à 25°C provoque la désorption de la phase physisorbée. Le spectre de l'espèce adsorbée irréversiblement est alors dépourvu de toute bande au-dessus de 3 000 cm^{-1} (*fig.* 2 *c*). Si l'enregistrement est effectué sous courant du mélange hélium-isobutylène en portant l'alumine à des températures croissantes, le spectre d'absorption évolue depuis celui de la figure 2 *b* à celui de la figure 2 *c* qui est observé à partir de 45°C. La phase adsorbée physiquement disparaît donc à partir de cette température. Jusqu'à 110°C, le spectre d'absorption reste identique à celui de la figure 2 *c*. Par ailleurs l'analyse de la phase gazeuse indique l'absence de toute isomérisation.

Ces faits expérimentaux peuvent s'interpréter de la manière suivante. Dans le cas du méthylcyclopropane, le spectre observé à partir de 45°C montre que l'alumine adsorbe ce réactif sous une forme qui a perdu tout caractère d'insaturation typique du gaz (bandes à 3 085 cm^{-1} et à 3 020 cm^{-1} dues aux groupements CH_2 faisant partie du cycle). Ce nouveau caractère ne peut s'expliquer que par l'ouverture du cycle car aucune possibilité de résonance n'apparaît dans les cyclanes et l'argument invoqué précédemment pour l'ion carbénium ([6]) ne peut être utilisé ici. D'autre part, le spectre d'absorption infrarouge du méthylcyclopropane à partir de 45°C (*fig.* 1 *c*) est analogue à celui du butène-1 adsorbé sur le même catalyseur ([3]), la seule différence notable étant la présence de la bande à 2 905 cm^{-1} dans le cas du méthylcyclopropane, bande attribuée à la présence du groupement C—H tertiaire du cycle. Les 2 composés s'adsorbent donc sur l'alumine delta comme des espèces saturées présentant une grande analogie entre elles. Les mêmes remarques peuvent être faites pour l'isobutylène. Dans ce cas, la similitude des spectres est encore plus grande. Toutefois, si le butène-1 s'isomérise en butène-2 *cis* et *trans* à partir de 25°C, le méthylcyclopropane et l'isobutylène ne s'isomérisent pas, même à 110°C.

Il en résulte que si l'espèce saturée adsorbée irréversiblement est indispensable pour l'isomérisation du butène-1, cette réaction ne se produit sans doute pas directement aux dépens de cette espèce, car le méthylcyclopropane aurait dû également subir l'isomérisation en butène. Il est probable que l'isomérisation du butène-1 implique une 2e molécule du réactif qui doit réagir avec l'espèce adsorbée [([7]) à ([10])] avec transfert du proton et formation d'un ion carbonium conduisant aux isomères. Ce transfert de proton ne pourrait pas se produire entre l'espèce adsorbée et la molécule de méthylcyclopropane. Dans le cas de l'isobutylène, si le transfert du proton se réalise de la même manière qu'avec le butène-1 (migration de la double liaison) aucune isomérisation ne pourrait être détectée.

(*) Séance du 7 février 1977.

([1]) D. BIANCHI et S. J. TEICHNER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 1463 et 1975, p. 1467.
([2]) D. BIANCHI, G. PAJONK et S. J. TEICHNER, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 103.
([3]) D. BIANCHI, G. PAJONK et S. J. TEICHNER, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 265.
([4]) F. C. WHITMORE, *Chem. Eng. News*, 26, 1947, p. 668.
([5]) A. N. WEBB, 2e *Congrès intern. Catalyse*, Paris, Technip, 1961, p. 289.
([6]) H. P. LEFTIN et M. C. HOBSON, *Adv. Catal.*, 14, 1963, p. 115.
([7]) H. R. GERBERIC et W. K. HALL, *J. Catal.*, 5, 1966, p. 99.
([8]) J. W. HIGHTOWER et W. K. HALL, *J.A.C.S.*, 4, 1967, p. 89.
([9]) J. W. HIGHTOWER et W. K. HALL, *J. Phys. Chem.*, 4, 1967, p. 71.
([10]) A. OZAKI et K. KIMORA, *J. Catal.*, 3, 1964, p. 397.

Laboratoire de thermodynamique et cinétique chimiques associé au C.N.R.S., Université Claude-Bernard,
43, *boulevard du* 11-*novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CATALYSE. — *Mécanisme de l'hydrogénolyse de l'éthane sur catalyseurs de nickel.* Note (*) de **Guy-Antonin Martin**, présentée par M. Paul Laffitte.

On démontre que la vitesse d'hydrogénolyse de C_2H_6 est gouvernée par la vitesse d'adsorption de l'hydrocarbure sur le nickel sous une forme totalement déshydrogénée et craquée nécessitant un ensemble de 12 atomes de nickel adjacents non recouverts par l'hydrogène. Cette hypothèse conduit à une expression de la vitesse proportionnelle à $(1 - \theta_H)^{12}$, où θ_H est le taux de recouvrement en H_2, formellement très proche de celle proposée par Frennet et coll. La mesure expérimentale de θ_H permet de prévoir les ordres pour les réactifs ainsi que l'énergie apparente d'activation généralement observée.

It is shown that the C_2H_6 hydrogenolysis rate is governed by the hydrocarbon adsorption rate on a site which consists of an ensemble of 12 free adjacent Ni atoms (the corresponding adspecies is completely dehydrogenated). This hypothesis leads to an expression of the rate proportional to $(1-\theta_H)^{12}$, θ_H being the degree of coverage in H_2, formally very similar to that proposed by Frennet et al.. Experimental determinations of θ_H allow us to predict the orders with respect to gases as well as the apparent activation energy generally observed.

Au cours de précédents travaux [(1), (2)], nous avons établi les faits suivants :

— l'éthane est adsorbé sur une surface de nickel sous deux formes différentes. La première forme, stable entre 260 et 293 K, met en jeu 6 atomes de métal et correspond à une déshydrogénation partielle de la molécule sans rupture de la liaison carbone-carbone (l'hydrogénation redonne C_2H_6). La seconde espèce, qui met en jeu 12 atomes de nickel (n = 12), est observée au-delà de 345 K et résulte du craquage complet de la molécule en hydrogène et carbone, chaque fragment de carbone étant lié à 3 atomes de nickel. L'hydrogénation de cette espèce conduit à CH_4;

— l'addition de cuivre au nickel inhibe la formation de ces espèces, vraisemblablement parce que les atomes de cuivre, inactifs pour la chimisorption, diluent les atomes actifs de nickel, de telle manière que le nombre d'ensembles de 6 ou 12 atomes de nickel adjacents, nécessaires à l'adsorption, devienne très faible. La baisse de l'activité hydrogénolysante des alliages Ni-Cu est ainsi expliquée;

— l'hydrogène préalablement adsorbé sur le nickel joue vis-à-vis de l'adsorption de C_2H_6 un rôle analogue à celui du cuivre dans l'alliage : il y a une forte inhibition de l'adsorption que nous avons attribuée à une dilution du nickel actif (non encore recouvert par H) par Ni-H, semblable à celle due au cuivre dans l'alliage Ni-Cu. Nous avons formulé l'hypothèse que l'effet inhibiteur de l'hydrogène dans la réaction d'hydrogénolyse (les ordres par rapport à l'hydrogène sont généralement négatifs) était dû à cet effet de dilution.

Dans cette Note, nous allons tenter de donner un aspect quantitatif à cette hypothèse et de préciser dans quelle mesure elle est en accord avec les principales données cinétiques de (3), (4) et (5).

Nous admettons que la vitesse d'hydrogénolyse est gouvernée par la vitesse d'adsorption de l'éthane sous la forme correspondant à n = 12, la seule espèce détectée dont l'hydrogénation conduise à CH_4 (2). La vitesse d'hydrogénolyse, v, peut alors s'écrire :

$$v = k\, p_{HC}\, \Pi;$$

p_{HC} est la pression de l'hydrocarbure et Π la probabilité pour une molécule gazeuse d'éthane d'entrer en collision avec un multiplet constitué de 12 atomes de nickel adjacents

non recouverts en hydrogène. Si nous admettons une répartition statistique des atomes d'hydrogène à la surface, cette probabilité peut s'écrire $\Pi = (1-\theta_H)^{12}$ en négligeant le taux de recouvrement en hydrocarbure. θ_H est le taux de recouvrement en hydrogène. Finalement,

$$v = k\, p_{HC} (1-\theta_H)^{12}.$$

Cette expression est formellement très proche de celle avancée par Frennet et coll. [(6) à (9)] avec un exposant différent de 12 pour rendre compte de l'échange D_2-CH_4, et que ces auteurs proposent également pour l'hydrogénolyse des hydrocarbures. Elles

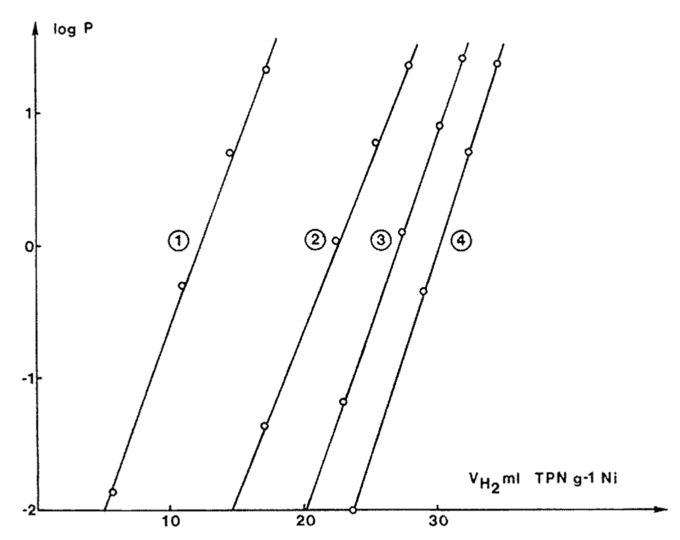


Fig. 1. — Isothermes d'adsorption à 529, 405, 354 et 292 K (respectivement courbe 1, 2, 3 et 4) de H_2 sur le catalyseur Ni-SiO_2.

expriment toutes les deux que l'adsorption de l'hydrocarbure nécessite la présence d'un certain nombre d'atomes de nickel adjacents. Toutefois, cette exigence tient, selon nous, au fait que l'hydrocarbure est fixé à la surface sous une forme très déshydrogénée, alors que Frennet et coll. envisagent essentiellement un empêchement stérique.

Cette équation rend bien compte de l'ordre observé pour C_2H_6 qui est en général voisin de l'unité [(3), (4), (5)]. La prévision de l'ordre pour H_2 peut se faire si l'on connaît $\theta_H = V/V_0$ dans les conditions de la réaction. Pour cela, nous avons mesuré les variations du volume V d'hydrogène adsorbé en fonction de la pression d'équilibre à diverses températures sur un catalyseur Ni-SiO_2 précédemment décrit (1). Il est constitué de grains de métal de 5,4 nm selon les méthodes de granulométrie magnétique. Le réseau d'isothermes est bien représenté à l'aide de la transformée de Temkin (*fig.* 1) (12). Les enthalpies d'adsorption déterminées par calorimétrie (10) décroissent à peu près linéairement quand V croît, ce qui est en accord avec la forme des isothermes que nous avons observées. La détermination de V_0 est délicate : nous pouvons admettre que la saturation correspond à une enthalpie d'adsorption nulle; la valeur ainsi trouvée est $V_0 = 37$ ml TPN.g^{-1}Ni. Cette valeur est proche de celle calculée à partir du diamètre moyen de surface des grains

de nickel supposés sphériques et dont nous admettrons que la surface est constituée des deux plans cristallographiques de plus forte densité (V_0 = 40 ml TPN.g^{-1}Ni). Nous retiendrons une valeur moyenne de 38,5 ml TPN.g^{-1}Ni.

L'ordre par rapport à H_2 est calculé comme le suggèrent Frennet et coll. d'après la pente des courbes $\log [1-(V/V_0]^{12} - \log p$. Ses variations avec la pression et la température sont représentées sur la figure 2. Les courbes indiquent que l'ordre est négatif dans le

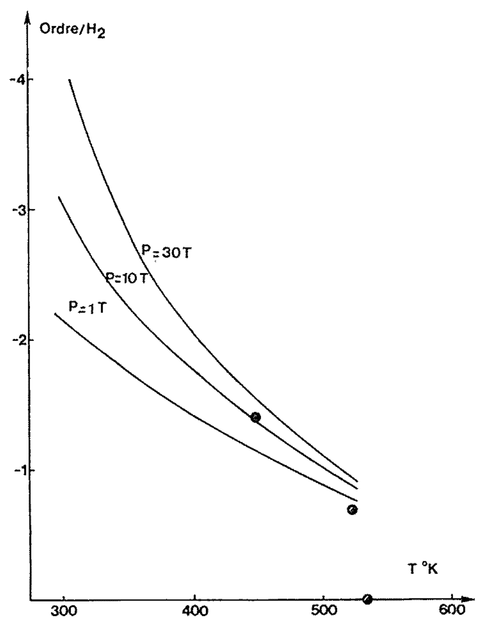


Fig. 2. — Variations de l'ordre pour H_2 avec la température calculée pour diverses pressions d'hydrogène. Les points expérimentaux correspondent à ceux de Tétény et coll. (3) mesurés à une pression comprise entre 8 et 60 T de deutérium.

domaine étudié et que sa valeur absolue décroît quand la température croît, en bon accord avec les observations de Tétény et coll. (3) (*fig.* 2). L'ordre observé par Sinfelt à 450 K sur le nickel sous une pression d'hydrogène de 150 T est de −2,4. Nos courbes laissent prévoir (par extrapolation) une valeur un peu différente (−1,9); toutefois, l'accord peut être considéré comme satisfaisant compte tenu des incertitudes expérimentales et du fait qu'il ne s'agit pas du même catalyseur.

Nous avons également étudié les variations de $[1-(V/V_0)]^{12}$ avec la température T. Nous avons observé une décroissance linéaire de $\log [1-(V/V_0)]^{12}$ quand l'inverse de la température augmente, ce qui permet de calculer des énergies apparentes d'activation E de 22, 28 et 31 kcal $mole^{-1}$ sous des pressions respectives de 1, 10 et 30 T; une extrapolation sous 100 et 150 T donnerait respectivement 38 et 40 kcal $mole^{-1}$, valeurs très proches de celles observées par Sinfelt et coll. (40,6 kcal $mole^{-1}$), ainsi que Tétény et coll. (39,6 kcal $mole^{-1}$). Cet accord excellent laisse suggérer que la constante k de l'équation proposée ne dépend pas ou peu de la température. Il faut toutefois noter que l'énergie apparente

d'activation ainsi calculée est sensible à la valeur V_0 dont la détermination pose de nombreux problèmes et que des expériences plus précises seraient souhaitables. Néanmoins, il paraît assuré que les variations thermiques de la vitesse de réaction soient pour une très large part dues aux variations du peuplement de la surface en hydrogène.

Des expériences récentes effectuées au laboratoire [11] sur les variations de la vitesse d'hydrogénolyse de C_2H_6 sur Ni-Cu sont en bon accord avec cette hypothèse.

En conclusion, la vitesse d'hydrogénolyse de C_2H_6 sur le nickel semble gouvernée par la vitesse de fixation de l'hydrocarbure sous une forme complètement craquée et déshydrogénée nécessitant un site d'adsorption constitué par un ensemble de 12 atomes de nickel adjacents libres. Dans un prochain article, nous examinerons l'hydrogénolyse d'autres alcanes dans le cadre de cette hypothèse, en envisageant des ensembles d'atomes de nickel plus petits pour les hydrocarbures plus lourds.

(*) Séance du 24 janvier 1977.

(1) G. A. Martin et B. Imelik, *Surface Sc.*, 42, 1974, p. 157.

(2) J. A. Dalmon, J. P. Candy et G. A. Martin, *Sixth International Congress on Catalysis*, Londres, 1976, article B 30.

(3) L. Guczi, B. S. Gudkov et P. Tétényi, *J. Catalysis*, 24, 1972, p. 187; L. Guczi, A. Sarkany et P. Tétényi, *Fifth International Congress on Catalysis*, Miami, 1972, article 78.

(4) J. C. Sinfelt, *Adv. in Catalysis*, 23, 1973, p. 93.

(5) J. R. Anderson, *Adv. in Catalysis*, 23, 1973, p. 70.

(6) A. Frennet, A. Crucq, L. Degols et G. Liénard, *Troisième Colloque Franco-Soviétique sur la Catalyse*, Vilieurbanne, 1976, p. 37.

(7) A. Frennet, *Cat. Rev.*, 10, 1974, p. 37.

(8) A. Frennet, L. Degols, G. Liénard et A. Crucq, *J. Catalysis*, 35, 1974, p. 18.

(9) A. Frennet, G. Liénard, A. Crucq et L. Degols (soumis à *J. Catalysis*).

(10) J. A. Dalmon, G. A. Martin et B. Imelik, *Colloques Internationaux du C.N.R.S.*, *Thermochimie*, 1972, p. 593.

(11) J. A. Dalmon (à paraître).

(12) P. Temkin, *Acta Physicochimica*, U.R.S.S., 12, 1940, p. 327.

Institut de Recherches sur la Catalyse,
C.N.R.S.,
79, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69626 *Villeurbanne Cedex.*

CHIMIE DES SOLIDES. — *Système* Na_3PO_4-$Cu_3(PO_4)_2$ *: diagramme de phase et étude cristallochimique des orthophosphates doubles.* Note (*) de **Abdel Waheb Kolsi**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système Na_3PO_4-$Cu_3(PO_4)_2$ par analyse thermique différentielle et par diffraction X à haute température a permis d'établir le diagramme de phase et d'identifier cinq orthophosphates doubles : $Na_{19}Cu(PO_4)_7$, $Na_4Cu(PO_4)_2$, $NaCuPO_4$ (dimorphe), $Na_6Cu_9(PO_4)_8$ et $Na_4Cu_9(PO_4)_7$ (trimorphe).

The Na_3PO_4-$Cu_3(PO_4)_2$ *system was studied by* DTA *and high-temperature X-ray diffraction methods. The phase equilibrium diagram was established. Five compounds were identified* $Na_{19}Cu(PO_4)_7$, $Na_4Cu(PO_4)_2$, *the dimorph* $NaCuPO_4$, $Na_6Cu_9(PO_4)_8$ *and the trimorph* $Na_3Cu_9(PO_4)_7$.

L'étude des systèmes Na_3PO_4-$Zn_3(PO_4)_2$ (1) et Na_3PO_4-$Cd_3(PO_4)_2$ (2) a mis en évidence plusieurs orthophosphates doubles et un domaine très étendu de Na_3PO_4-β. Il s'est avéré intéressant d'étendre ce travail aux orthophosphates des éléments paramagnétiques.

TABLEAU I

$Na_{19}Cu(PO_4)_7$ (I)				$Na_4Cu(PO_4)_2$ (II)			
d (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0
6,65	3	2,820	4	8,11	58	2,823	15
6,32	7	2,785	4	7,88	20	2,792	48
5,62	11	2,696	3	6,66	100	2,759	23
5,46	3	2,618	100	4,97	10	2,678	25
4,82	3	2,591	81	4,68	23	2,607	35
4,266	100	2,365	4	4,52	18	2,507	50
3,969	4	2,343	4	4,258	35	2,418	13
3,750	7	2,291	5	4,062	13	2,336	10
3,689	7	2,130	14	3,907	23	2,257	33
3,398	5	2,021	4	3,704	40	2,222	20
3,086	4	1,874	9	3,536	13	2,129	8
3,035	4	1,846	15	3,304	10	2,060	7
2,937	5	1,699	4	3,082	100	1,938	7
				2,884	10	1,825	13

La présente Note concerne le système Na_3PO_4-$Cu_3(PO_4)_2$.

L'orthophosphate de cuivre est préparé par réaction entre $(NH_4)_2HPO_4$ et CuO en opérant par des recuits et des broyages alternés à 500 et 900°C.

RÉACTION DANS L'ÉTAT SOLIDE. — On met en évidence cinq orthophosphates doubles pour 5, 20, 50, 60 et 75 moles pour-cent de $Cu_3(PO_4)_2$. Ils sont obtenus par recuit des mélanges stœchiométriques à 750°C pendant 16 à 48 h (spectres de diffraction X, tableaux I, II et III).

TABLEAU II

$NaCuPO_4$ (III)

α		β		α		β	
d (Å)	I/I₀	d (Å)	I/I₀	d (Å)	I/I₀	d (Å)	I/I₀
5,79	92	5,99	65	2,333	50	2,878	100
5,51	12	4,87	6	2,306	6	2,680	39
4,86	30	4,82	11	2,211	20	2,578	11
4,242	56	4,34	21	2,152	14	2,561	48
4,033	18	4,32	24	2,131	6	2,531	23
3,986	60	4,091	15	2,099	16	2,480	26
3,683	70	3,840	98	2,077	6	2,427	14
3,604	78	3,782	27	2,057	9	2,088	9
3,082	67	3,127	35	1,967	9	2,056	8
2,952	4	3,015	50	1,861	25	1,890	11
2,896	38	2,968	6	1,846	28	1,882	21
2,880	42			1,805	9		
2,851	46			1,793	20		
2,762	100			1,750	6		
2,685	37			1,714	15		
2,678	48			1,689	15		
2,518	46			1,672	42		
2,479	46			1,662	26		
2,413	8			1,612	14		
2,392	14			1,595	15		

TABLEAU III

$Na_6Cu_9(PO_4)_8$ (IV)				$Na_3Cu_9(PO_4)_7$ (V)			
d (Å)	I/I₀	d (Å)	I/I₀	d (Å)	I/I₀	d (Å)	I/I₀
8,17	12	3,029	30	7,06	9	3,139	27
6,79	13	2,941	20	6,33	6	3,127	33
5,65	23	2,850	83	5,67	5	3,025	5
5,46	60	2,841	79	5,48	13	2,943	11
5,09	30	2,806	50	5,11	5	2,844	100
4,92	12	2,728	56	4,90	7	2,809	24
4,67	13	2,712	75	4,70	5	2,757	38
4,53	16	2,672	45	4,58	7	2,731	18
4,34	16	2,601	10	4,33	5	2,680	20
4,19	14	2,574	17	4,20	5	2,642	13
4,09	30	2,548	20	4,09	15	2,621	16
4,02	12	2,525	50	3,92	11	2,575	7
3,89	15	2,500	80	3,830	6	2,525	11
3,82	11	2,466	20	3,795	5	2,503	10
3,791	10	2,339	10	3,689	4	2,363	17
3,659	10	2,271	11	3,517	7	2,277	16
3,561	16	2,254	23	3,385	8	2,188	7
3,318	33	2,204	13	3,323	10	2,161	13
3,287	30	2,186	31	3,292	11	2,130	10
3,229	100	2,130	19	3,231	18	2,042	12
3,153	25	2,066	13			1,952	11
3,093	18	2,045	16				

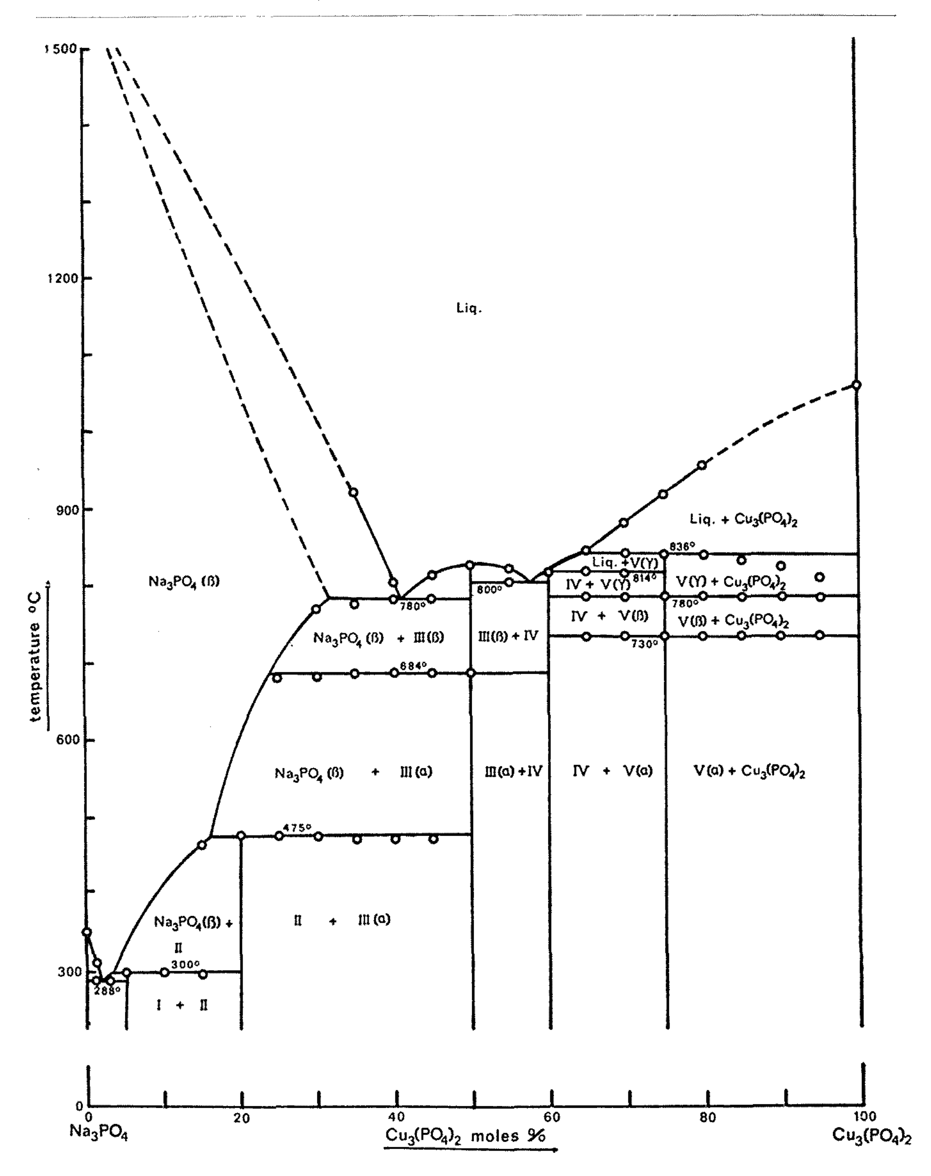


Diagramme de phase du système Na_3PO_4-$Cu_3(PO_4)_2$.
(I) : $Na_{19}Cu(PO_4)_7$; (II) : $Na_4Cu(PO_4)_2$; (III) : $NaCuPO_4$;
(IV) : $Na_6Cu_9(PO_4)_8$; (V) : $Na_3Cu_9(PO_4)_7$.

Analyse thermique différentielle. — Elle a permis d'établir tous les paliers d'invariance et les liquidus entre 35 et 80 moles pour-cent de $Cu_3(PO_4)_2$. Le diagramme de phase (*fig.*) confirme l'existence des cinq composés identifiés par réaction dans l'état solide : $Na_{19}Cu(PO_4)_7$ et $Na_4Cu(PO_4)_2$ se décomposent à l'état solide respectivement

à 300 et 475°C; la phase $NaCuPO_4$ présente une transformation allotropique à 684°C et une fusion congruente à 825°C; les composés $Na_6Cu_9(PO_4)_8$ et $Na_3Cu_9(PO_4)_7$ présentent une fusion non congruente à 814 et 836°C respectivement et deux transformations allotropiques à 730 et 780°C pour le dernier.

DIFFRACTION X HAUTE TEMPÉRATURE. — L'étude des spectres de diffraction X des échantillons entre 0 et 60 moles pour-cent de $Cu_3(PO_4)_2$ en fonction de la température a permis de délimiter le domaine de Na_3PO_4-β et de confirmer les réactions de décomposition à l'état solide des composés $Na_{19}Cu(PO_4)_7$ et $Na_4Cu(PO_4)_2$ et la transformation allotropique de $NaCuPO_4$.

Le système Na_3PO_4-$Cu_3(PO_4)_2$ présente trois faits remarquables :

– l'existence de cinq orthophosphates doubles;

– un domaine de Na_3PO_4-β très etendu à température élevée (800°C);

– la solution solide désordonnée de Na_3PO-β donne deux composés ordonnés au-dessous de 300 et 475°C respectivement pour 5 et 20 moles pour-cent de $Cu_3(PO_4)_2$.

(*) Séance du 17 janvier 1977.

(1) A. W. KOLSI, A. ERB et W. FREUNDLICH, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 575.

(2) A. W. KOLSI, A. ERB et W. FREUNDLICH, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 119.

Laboratoire de Chimie minérale,
E.R. 9, *C.N.R.S.,*
Université Pierre-et-Marie-Curie,
Tour 54,
4, *place Jussieu,*
75005 *Paris.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Une nouvelle variété cristalline de la phase* $BeAs_2$. Note (*) de **René Gérardin** et **Jacques Aubry**, présentée par M. Paul Laffitte.

Une variété cristalline de $BeAs_2$, stable à haute température, est préparée en poudre et à l'état monocristallin. Elle cristallise dans le système quadratique, groupes spatiaux possibles $P\,4_12_12$ ou $P\,4_32_12$. La maille de paramètres : $a = b = 7{,}531\ (2)$, $c = 15{,}812\ (7)$ Å a un volume moitié de celui de la variété cristalline « basse température ».

A stable high temperature crystalline type of $BeAs_2$ *has been prepared as a powder and as monocrystal. It crystallizes in the quadratic system with possible spatial groups* $P\,4_12_12$ *or* $P\,4_32_12$. *The cell of parameters:* $a = b = 7.531\ (2)$, $c = 15.812\ (7)$ Å *has a volume half that of the low temperature crystalline type.*

La première étude du système Be-P a été réalisée en 1933 par von Stackelberg et Paulus ([1]). Plus récemment les travaux de El Maslout ([2]), Brice et coll. [([3]), ([4])], David et Lang ([5]), L'Haridon et coll. ([6]) ont amélioré la connaissance des deux composés Be_3P_2 et BeP_2 de ce système. Nous avons entrepris l'étude des systèmes Be-As et Be-Sb. Deux phases : $BeAs_2$ et $BeSb_2$ ont déjà été caractérisées ([7]).

$BeAs_2$ préparé à 700°C est polycristallin. Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre s'indexe avec une maille quadratique de paramètres : $a = b = 7{,}53$, $c = 31{,}65$ Å (7).

Il existe une deuxième variété cristalline de $BeAs_2$, stable à plus haute température dont l'étude fait l'objet du présent travail.

$BeAs_2$ préparé à 700°C ([7]) est utilisé comme produit de départ. Une masse de l'ordre de 100 mg est introduite dans un doigt de gant en alumine. Ce doigt de gant et environ 100 mg d'arsenic pur à 99,999 5 p. cent sont enfermés dans une ampoule de silice scellée sous un vide de 10^{-5} Torr. L'ampoule, d'un volume intérieur voisin de 2 cm^3, est placée dans un four vertical. La variété cristalline haute-température n'apparaît que si les réactifs sont portés à 1 030°C au moins. Dans ces conditions, l'excès d'arsenic maintient une pression de l'ordre de 60 bar. Des recuits de 2 jours à 1 030°C donnent la phase cherchée à l'état polycristallin. Des recuits de 20 jours à 1 080°C permettent d'obtenir des monocristaux mélangés à des polycristaux. L'ensemble se présente sous la forme d'un nodule légèrement fritté. Pour conserver la structure cristalline haute-température du produit à température ambiante, une trempe n'est pas nécessaire. Au cours du refroidissement, l'excès d'arsenic initialement introduit vient se condenser au point le plus froid de l'ampoule. Les effets conjugués de la température et de la pression semblent nécessaires à l'obtention de cette deuxième variété cristalline de $BeAs_2$. Poudre et monocristaux ainsi obtenus sont de couleur noire, stables à l'air atmosphérique.

$BeAs_2$ haute température, insensible aux acides non oxydants, est totalement dissous à froid par un mélange acide nitrique concentré/peroxyde d'hydrogène. Dans cette solution, le béryllium est dosé par absorption atomique. Les résultats obtenus exprimés en pourcentages en masse sont les suivants : Be 5,92 p. cent, As 94,08 p. cent. La formule chimique de cette phase est donc $BeAs_2$ (Be théorique 5,67 p. cent, As théorique 94,33 p. cent).

Un monocristal a été étudié à l'aide d'une chambre de Weissenberg (rayonnement CuK_α) et d'une chambre de précession (rayonnement MoK_α). Les clichés de diffraction présentent la symétrie de Laue $(4/m)\,mm$ et les conditions de présence : 001, $l = 4n$; $0\,k\,0$, $k = 2n$.

Ceci nous conduit à proposer les deux groupes spatiaux $P\,4_1 2_1 2$ ou $P\,4_3 2_1 2$ du système quadratique [n° 92 ou 96 des « International Tables for X-Ray Crystallography » ([8])]. Ces enregistrements photographiques nous permettent de faire une mesure approchée des paramètres de la maille : $a = b \sim 7{,}5$, $c \sim 15{,}8$ Å.

Par ailleurs, un échantillon polycristallin finement broyé a été étudié selon le montage Seemann-Bohlin. Le diagramme obtenu est indexé et les valeurs des paramètres sont affinées par une méthode de moindres carrés ([9]). Paramètres affinés : $a = b = 7{,}531$ (2), $c = 15{,}812$ (7) Å.

L'indexation des diagrammes des deux variétés cristallines est donnée dans le tableau ci-joint. Les intensités des raies ont été évaluées par planimétrie sur des enregistrements obtenus à l'aide d'un diffractomètre. La comparaison des deux groupes de données amène les remarques suivantes :

1° les raies communes d'indices $h\,k\,l$ ont mêmes valeurs de h et de k. La valeur de l pour une raie de la variété basse température est double de sa correspondante. Les raies $h\,k\,l$ de la variété basse température que l'on ne retrouve pas parmi celles de la variété haute température ont un indice l impair.

Ceci tient au fait que les deux mailles quadratiques ont les mêmes bases mais des hauteurs qui sont dans un rapport deux. La maille de la variété haute-température ne contient donc que seize motifs formulaires $BeAs_2$ ([7]);

TABLEAU

(a)

$h\,k\,l$	d_{obs}	d_{calc}	I/I_0 obs
0 0 8	3,93	3,956	2
0 2 2	3,65	3,662	6
1 2 0 1 2 1	3,35	3,366 3,348	5
1 2 2	3,28	3,293	1
1 2 3 0 1 9	3,20	3,207 3,186	2
1 2 4 0 2 6	3,06	3,098 3,064	100
1 2 5	2,97	2,972	1
0 1 11	2,69	2,688	1
2 2 4	2,523	2,523	6
0 2 10 1 2 9	2,423	2,422 2,431	5
0 3 5	2,337	2,332	1
0 1 13	2,316	2,316	1
0 3 7 1 2 11	2,194	2,194 2,187	1
2 3 0 2 3 1	2,088	2,088 2,083	4
1 2 12 2 3 2	2,07	2,076 2,070	1

(b) and (c)

(b) $h\,k\,l$	d_{obs}	d_{calc}	I/I_0 obs	(c) $h\,k\,l$
0 1 2	5,46	5,453	1	–
0 1 3	4,30	4,318	2	–
0 0 4	3,96	3,953	3	–
0 2 1	3,66	3,663	9	–
0 1 4	3,50	3,500	3	–
1 2 0	3,37	3,368	6	–
1 2 1	3,29	3,294	9	–
1 2 2 0 2 3	3,07	3,098 3,064	100	1 1 1
0 1 5	2,917	2,916	3	–
1 2 3	2,839	2,838	6	–
1 2 4	2,563	2,564	2	–
2 2 2	2,523	2,523	7	–
0 1 6	2,486	2,487	4	–
0 2 5	2,422	2,422	5	–
0 3 2	2,394	2,393	2	–
1 2 5	2,305	2,305	1	–
0 3 3	2,266	2,266	1	–
0 1 7	2,164	2,164	1	–
0 3 4	2,122	2,119	< 1	–
2 3 0	2,088	2,089	4	–
1 2 6 2 3 1	2,071	2,075 2,071	6	–

(a)

$h\,k\,l$	d_{obs}	d_{calc}	I/I_0 obs
2 3 3	2,05	2,048	1
0 2 13		2,044	
0 3 9		2,042	
0 0 16	1,976	1,978	2
2 3 6	1,936	1,941	1
0 2 14		1,938	
0 4 0	1,882	1,882	25
0 4 1		1,879	
2 2 12	1,873	1,873	44
0 4 2		1,868	
0 4 8	1,700	1,699	1
2 4 2	1,674	1,674	1
2 4 6	1,604	1,603	24
0 2 18	1,591	1,593	12
2 2 8		1,487	
2 4 10	1,486	1,486	2
2 3 15		1,484	
1 4 15	1,381	1,381	1
0 4 16	1,364	1,363	2
1 5 9		1,361	
1 4 16	1,343	1,342	1
0 5 11	1,332	1,334	5
4 4 0		1,331	
4 4 1		1,329	
4 4 3	1,318	1,320	2
2 5 8		1,318	

(b) and (c)

(b) $h\,k\,l$	d_{obs}	d_{calc}	I/I_0 obs	(c) $h\,k\,l$
2 3 2	2,020	2,019	2	–
0 0 8	1,977	1,976	2	–
2 3 3	1,940	1,942	< 1	–
0 2 7		1,937		
0 1 8	1,910	1,912	< 1	–
0 4 0	1,883	1,883	16	2 2 0
2 2 6	1,873	1,873	36	2 0 2
0 4 4	1,700	1,700	< 1	–
2 4 1	1,675	1,674	1	–
1 4 4	1,658	1,658	< 1	–
2 4 3	1,604	1,604	21	1 1 3
0 2 9	1,592	1,592	10	3 1 1
1 4 5	1,582	1,582	2	–
1 4 6	1,501	1,501	< 1	–
2 4 5	1,487	1,486	1	–
0 5 2	1,480	1,480	< 1	–
0 5 3	1,448	1,448	< 1	–
0 3 9	1,438	1,439	< 1	–
1 4 7	1,421	1,421	< 1	–
0 5 4	1,407	1,407	< 1	–
2 5 2	1,377	1,377	< 1	–
0 4 8	1,364	1,363	2	–
2 5 3	1,351	1,352	< 1	–
2 4 7		1,350		
0 2 11	1,342	1,343	< 1	–
1 4 8		1,341		
4 4 0	1,332	1,331	3	0 0 4
2 5 4	1,318	1,318	2	4 0 0
0 0 12		1,318		

(a) $BeAs_2$ « basse température » $a = b = 7{,}53$, $c = 31{,}65$ Å.
(b) $BeAs_2$ « haute température » $a = b = 7{,}531$ (2), $c = 15{,}812$ (7) Å.
(c) Sous-maille quadratique $a = b = 5{,}27$ (2), $c = 5{,}31$ (2) Å.

2° on retrouve la même série de raies fortes qui s'indexent dans une maille pseudo-cubique type diamant de paramètre $a_{cub} \sim 5{,}3$ Å [légère déformation quadratique : $a = b = 5{,}27$ (2), $c = 5{,}31$ (2) Å]. Cette maille pseudo-cubique doit être considérée comme une sous-maille des mailles quadratiques de $BeAs_2$, puisque, par exemple, pour la variété haute-température : $a = 7{,}531 \sim 5{,}3 \times \sqrt{2}$, $c = 15{,}812 \sim 5{,}3 \times 3$ Å. Six sous-mailles sont donc incluses dans la maille de la variété haute-température et chacune d'elles contient huit atomes. Entre ces huit atomes, la répartition en arsenic et béryllium doit varier d'une sous-maille à une autre.

Discussion. — Quelques hypothèses concernant la géométrie des structures peuvent être avancées.

La concentration en électrons de valence de $BeAs_2$ est de : $VEC = (2+5\times 2)/3 = 4$. Selon Parthe [10], cette valeur 4 est une condition nécessaire (mais pas suffisante) à l'existence d'une structure tétraédrique.

Par ailleurs, comme les deux variétés cristallines de $BeAs_2$ révèlent une sous-maille cubique de type diamant, les deux structures doivent s'apparenter à celle de la sphalérite et chaque atome doit être effectivement en coordinence tétraédrique plus ou moins déformée.

Puisque nous sommes en présence de deux variétés cristallines qui ont beaucoup d'analogies, seule une répartition différente des atomes les uns par rapport aux autres doit les distinguer et la variété cristalline haute-température doit correspondre à la phase la plus désordonnée.

La résolution complète des structures cristallines est en cours.

(*) Séance du 24 janvier 1977.

(1) M. Von Stackelberg et R. Paulus, *Z. phys. chem.*, B 22, 1933, p. 305.
(2) A. El Maslout, *Thèse d'État*, Nancy, 1974.
(3) J. F. Brice, R. Gérardin, M. Zanne, C. Gleitzer et J. Aubry, *Mat. Res. Bull.*, 10, 1975, p. 1237-1242.
(4) J. F. Brice, R. Gérardin, A. El Maslout, M. Zanne, A. Courtois et J. Aubry, *Mat. Res. Bull.*, 10, 1975, p. 1243-1248.
(5) J. David et J. Lang, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 43.
(6) P. L'Haridon, J. David, J. Lang et E. Parthe, *J. Sol. State Chem.*, 19, 1976, p. 287-297.
(7) R. Gérardin et J. Aubry, *J. Sol. State Chem.*, 17, 1976, p. 239-244.
(8) International Tables for X-Ray Cristallography, 1972, Birmingham : Kynoch Press.
(9) A. Courtois et J. Protas, *Recueil de Programmes Cristallographiques*, Publication interne au laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Nancy, 1973.
(10) E. Parthe, *Cristallochimie des structures tétraédriques*, 1972, Paris, Gordon & Breach.

Laboratoire de Chimie du Solide associé au C.N.R.S. n° 158,
Service de Chimie minérale A,
Université de Nancy I,
Case Officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Contribution à l'étude des propriétés complexantes de l'acide monométhylviolurique.* Note (*) de **Yves Vandewalle** et **Jacques Nicole**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'étude entreprise sur les propriétés complexantes des acides nitroso-5 barbituriques substitués nous a conduits à préparer l'acide monométhylviolurique.

La substitution d'un seul hydrogène par un groupe méthyle fournit un diacide dont la première acidité se situe entre celles correspondantes de l'acide violurique et de l'acide diméthyl-1,3 violurique.

Avec les cations divalents (Fe, Zn, Co, Ni, Cu), les complexes formés sont du même type que ceux de l'acide diméthyl-1,3 violurique, décrits dans une Note précédente mais leurs constantes de stabilité, déterminées par pHmétrie, sont plus faibles.

The study of the complexing properties of substituted 5-nitroso barbituric acids led us to the preparation of monomethylvioluric acid.

The replacement of one hydrogen atom by a methyl group entails the appearance of a diacid whose first acidity constant ranges between those of violuric acid and 1,3 *dimethylvioluric acid. The complexes appearing with divalent cations* (Fe, Zn, Co, Ni, Cu) *are of the same type as those with* 1,3 *dimethylvioluric acid. The latter were described in a previous study but the stability constants of the complexes, assessed by* pH*metry, are lower.*

Contrairement à l'acide violurique, terme le plus simple de la série, et à l'acide diméthyl-1,3 violurique, le dérivé monosubstitué n'a fait l'objet d'aucune étude physicochimique. Seuls, quelques travaux antérieurs font mention de sa préparation [(2) à (5)]. Nous avons repris les modes de préparation en suivant systématiquement chacune des étapes intermédiaires puis étudié les propriétés acido-basiques et complexantes de l'acide monométhylviolurique.

PRÉPARATION DE L'ACIDE MONOMÉTHYLVIOLURIQUE. — Deux voies de synthèse sont possibles pour son obtention.

Synthèse malonique :

Schématiquement, la réaction de formation peut s'écrire :

$$\text{monométhylurée} + \text{acide malonique}$$
$$\xrightarrow[CH_3CO_2H]{60\text{-}90^\circ C} \text{acide monométhylbarbiturique} + \text{nitrite de sodium}$$
$$\xrightarrow[HCl]{60^\circ C} \text{acide monométhylviolurique.}$$

Cette méthode (2), quoique rapide, présente l'inconvénient de mettre en présence, dans le stade final, deux composés de solubilités très voisines, l'acide barbiturique et l'acide violurique.

Dégradation de la théobromine (5) :

L'oxydation de la théobromine [(3), (4)] par le chlorate de potassium conduit à la chloro-8 théobromine avec de faibles quantités de monométhylalloxanne. La présence de ce composé, peu stable en milieu nitrique, impose la réduction complète en diméthylalloxantinne par le mélange HCl-$SnCl_2$.

L'oxydation ménagée de la diméthylalloxantinne par HNO_3 conduit au monométhylalloxanne que l'on traite par le chlorhydrate d'hydroxylamine pour obtenir l'oxime.

CONSTANTE D'ACIDITÉ. — Du fait de la monosubstitution, le composé obtenu comporte deux acidités nettement séparées que nous avons déterminées par pHmétrie, à la température de 25°C et pour une force ionique 0,5 M (milieu $NaNO_3$). Les relations de conser-

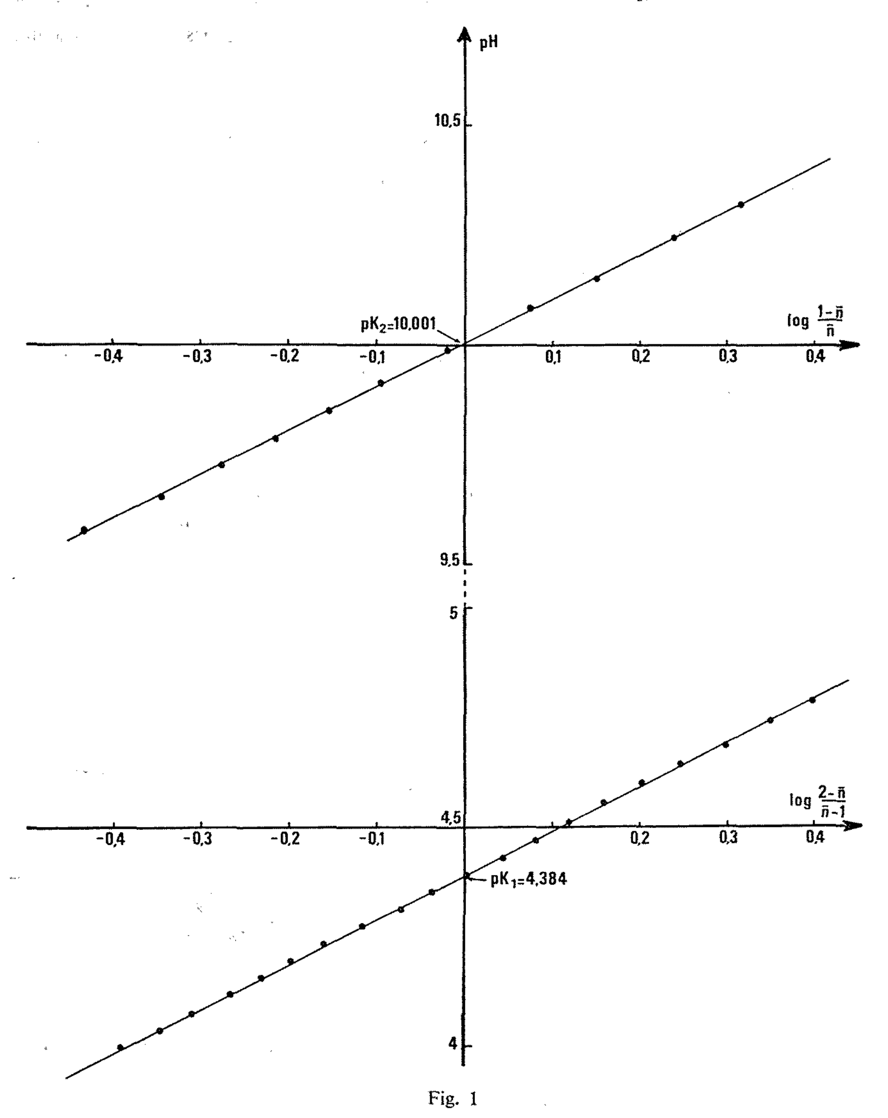


Fig. 1

vation de masse et de neutralité électrique suffisent pour l'obtention des deux constantes mixtes soit point par point soit sous forme graphique (*fig.* 1).

Il faut noter que la seconde acidité est difficile à déterminer par suite de la dégradation progressive du composé en milieu alcalin. La valeur obtenue pour la première acidité se situe entre celles correspondantes de l'acide violurique (4,234) et de l'acide diméthyl-1,3 violurique (4,572).

COMPLEXES ET CONSTANTES DE STABILITÉ. — La neutralisation par la soude, en milieu $NaNO_3$ 5.10^{-1} M, de différents mélanges acide méthylviolurique-cation divalent montre que la libération d'ions H^+ est de plus en plus importante quand le rapport acide/métal croît mais aussi qu'à rapport constant, l'abaissement de pH est d'autant plus grand que l'on passe du zinc au cuivre (*fig.* 2).

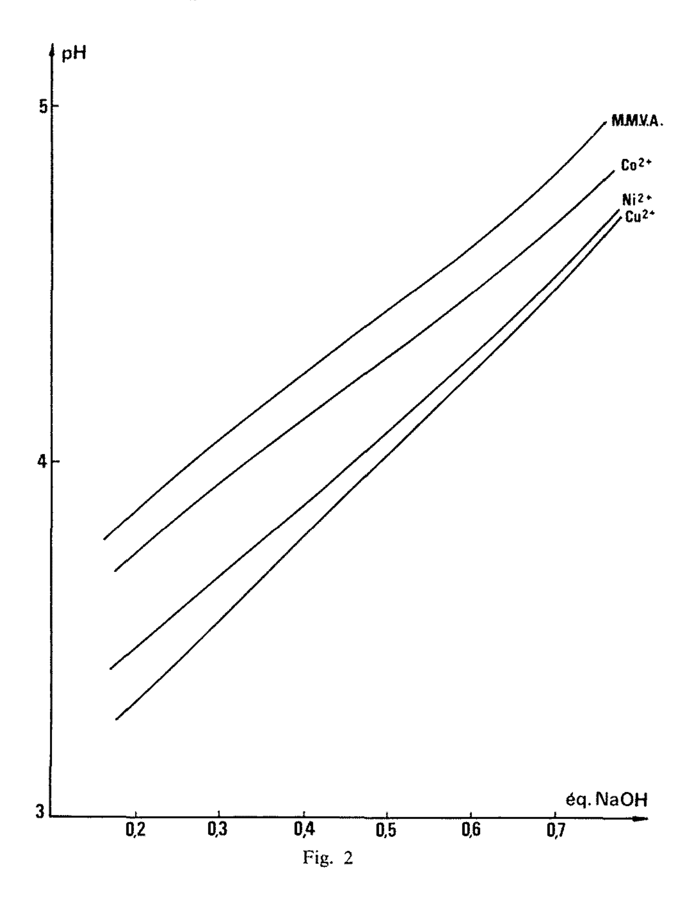


Fig. 2

Tous les complexes présentent des teintes semblables à celles des complexes de l'acide diméthyl-1,3 violurique décrits dans une Note précédente ([1]) et sont de même nature.

Le tableau ci-dessous donne les constantes de formation β_{1n} :

Cation	Complexe 1/1	Complexe 2/1	Complexe 3/1
Cu^{2+}	2,53.10^4	3,03.10^7	–
Ni^{2+}	3,10.10^3	3,75.10^6	–
Co^{2+}	≃ 0	1,07.10^5	–
Zn^{2+}	1,01.10^2	–	–
Fe^{2+}	–	–	2,4.10^9

Bien que l'ordre des stabilités soit respecté, il s'avère que les valeurs des constantes sont plus faibles que celles des mêmes complexes avec l'acide diméthyl-1,3 violurique par suite de l'acidité plus forte de l'acide méthylviolurique.

(*) Séance du 7 février 1977.

(1) VANDEWALLE et NICOLE, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 1073.
(2) BILTZ et WITTEK, *Chem. Ber.*, 54, 1921, p. 1037.
(3) BILTZ, *Chem. Ber.*, 45, 1912, p. 3674.
(4) BILTZ et KLEIN, *Chem. Ber.*, 58, 1925, p. 2741.
(5) BILTZ et HAMBURGER, *Chem. Ber.*, 49, 1916, p. 644.

Laboratoire de Chimie analytique,
E.N.S.C.L.,
B.P. n° 40,
59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système arsenic-soufre : étude, entre* 500 *et* 950°C, *des équilibres de phases dans le secteur limité par l'arsenic et le sulfure* As_2S_2. Note (*)
de **René Ceolin, Bernard Legendre** et **Parviz Khodadad**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude, par ATD, du système arsenic-soufre dans la région riche en arsenic met en évidence, à 786 ± 1°C, un invariant monotectique à quatre phases : l'arsenic solide, deux liquides et une phase vapeur. L'existence de la démixtion liquide-liquide est confirmée par examen métallographique.

DTA study in the arsenic-rich region of the arsenic-sulfur system shows, at 786 ± 1°C, *a monotectic invariant involving four phases: solid arsenic, two liquids and a vapour phase. The liquid-liquid miscibility gap is confirmed by metallographic observations.*

Un premier diagramme a été établi, sous pression atmosphérique, par W. P. A. Jonker (1). Opérant en ampoules scellées, L. A. Clark (2) a observé, entre As et As_2S_2, un liquidus présentant un point d'inflexion vers 750°C à la composition $As_{0,8}\,S_{0,2}$. Ce sont, à notre connaissance, les seuls travaux sur ce système, à haute température. Nous avons donc entrepris d'étudier, entre 500 et 950°C, l'intervalle de composition allant de l'arsenic à As_2S_2.

APPAREILLAGE ET TECHNIQUES UTILISÉES. — L'appareil d'ATD utilisé est un « Netzsch 404 » associé à un enregistreur « MECI » précédé par un amplificateur de tension « Leeds et Northrup ». Les thermocouples utilisés sont en platine-platine rhodié à 10 %. La vitesse d'échauffement est égale à $5°.mn^{-1}$.

Les échantillons, préparés à partir des éléments, sont placés dans des ampoules, scellées sous pression résiduelle n'excédant pas 10^{-2} Torr. Après fusion, les mélanges sont recuits, plusieurs jours durant, à 120°C. Toutes les ampoules ont pratiquement le même volume interne $V = 450 \pm 30\ mm^3$ et elles contiennent une même masse globale $m = 250 \pm 0,5$ mg.

RÉSULTATS OBTENUS. — Les figures A et B montrent respectivement le diagramme obtenu et les deux types de courbes enregistrées à l'analyse thermique.

Un palier invariant *a-b* est observé à 786 ± 1°C. Il est pratiquement dégénéré sur l'arsenic, ainsi que le montre la courbe de Tammann associée. Il est limité, vers le soufre, par le point *b* dont la composition est égale à 23 ± 2 atomes de soufre pour-cent.

L'examen visuel des échantillons, entre 500 et 700°C, montre que la courbe *b-c*, lieu des sommets des pics A (courbe 2, *fig.* B), sépare deux domaines notés $(S+L_2+V)$ et (L_2+V), S, L_2 et V symbolisant respectivement l'arsenic solide, un liquide orangé et une phase vapeur jaune.

La courbe *d-p-e*, lieu des sommets des pics B (courbe 2, *fig.* B), sépare très vraisemblablement le domaine (L_2+V) du domaine d'existence de la vapeur V.

Le domaine (L_1+V), délimité vers le soufre par la courbe *a-p'*, correspond à l'extension binaire de l'équilibre liquide-vapeur de l'arsenic dont le point triple est situé à 818°C [(3), (4)].

Aux températures inférieures à 818°C, le domaine (S+V) reflète l'extension binaire de l'équilibre de sublimation de l'arsenic.

Les constituants de ce système ayant une tension de vapeur non négligeable, le volume « mort » des ampoules est toujours occupé par une phase vapeur. Ce fait ne permet pas

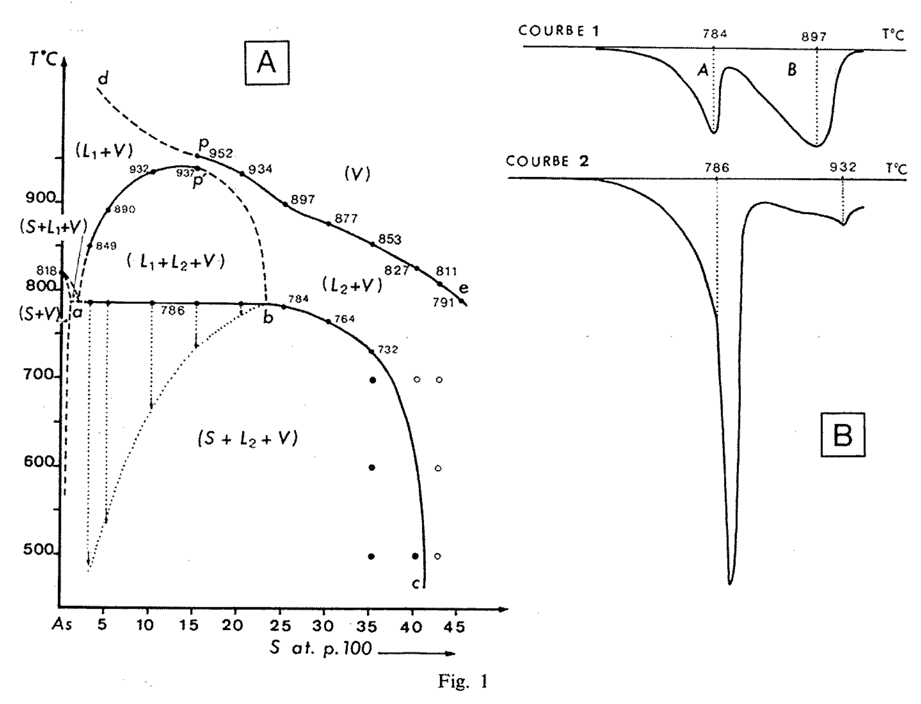


Fig. 1

A. Diagramme As-As_2S_2. En pointillés : courbe de Tammann associée à l'invariant. Examen visuel : ● $(S+L_2+V)$, ○ (L_2+V). B. Types de courbes obtenues à l'analyse thermique différentielle : Courbe 1 : composition $As_{0,75}S_{0,25}$; Courbe 2 : composition $As_{0,90}S_{0,10}$.

d'ignorer la pression en tant que paramètre d'action et il impose, selon la loi des phases, la coexistence, dans les conditions de l'invariance représentées par le palier *a-b*, de quatre phases parmi lesquelles figurent S, L_2 et V.

La quatrième phase ne peut être un solide proche de l'arsenic dans la mesure où le seul solide identifié cristallographiquement jusqu'à 818°C est l'arsenic lui-même.

Selon la nomenclature de A.-P. Rollet et R. Bouaziz ([5]), l'invariant appartient à la classe I. En effet, il est situé à une température inférieure à celle du point triple de l'arsenic et il est centré autour de trois domaines divariants (S+V), (L_2+V) et (L_1+V), dont l'existence est certaine. De plus, on n'observe qu'un seul domaine monovariant $(S+L_2+V)$ sous cet invariant.

Par ailleurs, la loi d'association des domaines de phases, selon Palatnik et Landau ([6]), impose l'alternance, autour de l'invariant, de domaines di- et triphasés.

Les domaines s'interposant entre (S+V) et (L_1+V), d'une part, (L_1+V) et (L_2+V), d'autre part, sont nécessairement triphasés et ils correspondent à la coexistence des trois

phases présentes deux à deux dans les domaines qui les bordent. Dans le diagramme, ils sont notés $(S+L_1+V)$ et (L_1+L_2+V).

Ce dernier est donc caractéristique d'une démixtion liquide-liquide surmontée par une phase vapeur. Il se termine par le point critique *p'*, à 937°C et à la composition $As_{0,85}\ S_{0,15}$.



Fig. 2

Composition $As_{0,85}\ S_{0,15}$ trempée à 820°C (G × 76).

Le palier *a-b* correspond alors à un invariant monotectique. Afin de visualiser cette démixtion, des échantillons riches en arsenic ont été portés à 820°C, trempés, polis puis photographiés.

La photographie montre des plages claires, à contours sinueux, formées par l'arsenic ayant fondu. Les plages grises correspondent à une phase orange, riche en sulfure d'arsenic, qui est vitreuse, immédiatement après la trempe, et qui a recristallisé lentement en 24 h. Les plages noires sont formées par la section des cavités laissées par la phase vapeur.

En conclusion, le diagramme, représenté sur la figure A, consiste en la projection température-composition, à V/*m* constant, des équilibres de moindre variance de la représentation pression-température-composition du secteur étudié.

Ce travail sera poursuivi par l'étude de l'influence, sur les équilibres observés, de la valeur du rapport V/*m* définissant les ampoules laboratoires.

(*) Séance du 3 janvier 1977.

(1) W. P. A. JONKER, *Z. Anorg. Chem.*, 62, 1909, p. 89.
(2) L. A. CLARK, *Econ. Geol.*, 55, n° 7, 1960, p. 1345.
(3) S. HORIBA, *Z. Phys. Chem.*, 106, 1923, p. 295.
(4) E. H. BAKER, *Inst. Min. Metall. Trans.*, section C, 83, 1974, p. C 237.
(5) A. P. ROLLET et R. BOUAZIZ, *L'analyse thermique*, I, *Les changements de phases*, Gauthier-Villars, Paris, 1972.
(6) L. S. PALATNIK et A. I. LANDAU, *Zh. Fiz. Khim.*, 29, 1955, p. 1784; 30, 1956, p. 2399.

R. C. :
Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté de Pharmacie,
2 bis, *boulevard Tonnellé,*
37000 *Tours;*

B. L. et P. K. :
Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté de Pharmacie,
rue J.-B. Clément,
92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude structurale des antimoniures* V_3Sb_2 *et* Ti_5Sb_3. Note (*) de **Jean Steinmetz, Bernard Malaman** et **Bernard Roques,** présentée par M. Paul Laffitte.

V_3Sb_2 est isotype de Fe_3Sn_2 :
G. R. : $R\bar{3}m$-D^5_{3d}; $a = b = 5{,}551$ (8) Å, $c = 20{,}35$ (2) Å; Z = 6.
Ti_5Sb_3 est isotype de $V_5As_{3-\gamma}$ et Cr_5As_3 :
G. R. : $Pnma$-D^{16}_{2h}; $a = 10{,}22$ (1) Å, $b = 8{,}354$ (8) Å, $c = 7{,}181$ (8) Å; Z = 4.
Les relations entre ces structures et le type B35 (FeSn) sont soulignées.

V_3Sb_2 *is isostructural with* Fe_3Sn_2:
Space group: $R\bar{3}m$-D^5_{3d}; $a = b = 5{,}551$ (8) Å, $c = 20{,}35$ (2) Å; Z = 6.
Ti_5Sb_3 *is isostructural with* $V_5As_{3-\gamma}$ *and* Cr_5As_3:
Space group: $Pnma$-D^{16}_{2h}; $a = 10{,}22$ (1) Å, $b = 8{,}354$ (8) Å, $c = 7{,}181$ (8) Å; Z = 4.
Relationships among these structures and the B 35 (FeSn) *type are outlined.*

La détermination de la structure du stannure Fe_3Sn_2 ([1]) nous a permis de remarquer une analogie de système et paramètres cristallins avec l'antimoniure V_6Sb_5 signalé par K. Schubert ([2]); stable vers 800°C, cette phase cristalliserait dans le système rhomboédrique avec les caractéristiques suivantes :

G. R. : $R\bar{3}m$, $a = 7{,}5$ Å, $\alpha = 43{,}5°$; Z = 1.

Nous avons vérifié cette observation et recherché des alliages isotypes dans les systèmes T-Sn-Sb où T = Cr, Mn et Ti-Sb où Kjekshus ([3]) a détecté une phase qui aurait une formule voisine de $Ti_{1,7}Sb$ et serait orthorhombique :

G. R. : $Pmma$, $Pmc2_1$ ou $Pma2$, $a = 10{,}172$ Å, $b = 8{,}348$ Å, $c = 7{,}135$ Å.

Conditions opératoires. — Les synthèses ont été effectuées en ampoules de quartz, sous une pression réduite à 10^{-6} Torr; de l'iode a été ajouté dans certains essais pour faciliter l'homogénéisation. La diffraction X, avec le rayonnement K_α du cuivre, a permis de contrôler les produits pulvérulents et de préciser leur structure. Les valeurs des paramètres cristallins ont été affinées par une méthode de moindres carrés à partir des distances réticulaires mesurées sur un cliché avec un étalon de silicium de haute pureté ($a = 5{,}430\,9$ Å). Les intensités observées ont été évaluées par planimétrie sur les enregistrements d'un diffractomètre à transmission; si plusieurs raies de diffraction se chevauchent, la somme de leurs intensités est traitée comme une information unique. L'affinement du facteur de confiance : $R = \sum |I - I_0| / \sum I_0$ et le calcul des positions atomiques ont été réalisés suivant une méthode de moindres carrés qui minimise la fonction : $U = \sum (I - I_0)^2$ ([4]). L'absorption et les facteurs d'agitation thermique ont été négligés.

L'antimoniure V_3Sb_2. — Ce composé a été préparé pur entre 400 et 850°C; à plus haute température, la volatilisation de l'antimoine contrarie l'homogénéisation.

La composition de cette phase ne s'écarte pas sensiblement de la formule V_3Sb_2. Le groupe spatial R $\bar{3}$ *m* (D_{3d}^5) et l'isotypie avec Fe_3Sn_2 sont confirmés par la valeur du facteur de confiance : R = 0,10. La maille élémentaire a les caractéristiques suivantes, en notation hexagonale

$$a = b = 5{,}551\,(8)\,\text{Å}, \qquad c = 20{,}35\,(2)\,\text{Å}; \qquad Z = 6.$$

Les coordonnées atomiques sont

V :	18 (*h*),	0,481,	−0,481,	0,112,
Sb :	6 (*c*),	0,	0,	0,106,
Sb :	6 (*c*),	0,	0,	0,333.

Le tableau I donne les valeurs des distances réticulaires et les intensités diffractées, calculées et observées.

TABLEAU I

Structure de V_3Sb_2 - R = 0,10

h k i l	d_{calc}	d_{obs}	I_{calc}	I_{obs}	*h k i l*	d_{calc}	d_{obs}	I_{calc}	I_{obs}
0 0 . 3....	6,783	—	21	< 5	$\bar{2}$ $\bar{1}$. 2....	1,788	—	—	—
1 0 . 1....	4,678	—	163	< 5	1 1 . 9....	1,753	1,752	1 654	1 654
$\bar{1}$ 0 . 2....	4,346	—	—	—	2 0 . 8....	1,747			
1 0 . 4....	3,494	3,49	2 215	1 896	1 0 . 11....	1,726	—	—	—
0 0 . 6....	3,391	—	—	—	2 1 . 4....	1,711	—	—	—
$\bar{1}$ 0 . 5....	3,106	3,10	2 070	1 706	0 0 . 12....	1,695	—	—	—
1 1 . 0....	2,775	2,777	3 000	2 850	1 2 . 5....	1,659	—	—	—
1 1 . 3....	2,568	2,569	1 036	1 035	3 0 . 0....	1,602	1,601	475	441
1 0 . 7....	2,487	2,491	125	< 10	3 0 . 3....	1,559	—	—	—
$\bar{2}$ 0 . 1....	2,387	2,386	983	867	$\bar{2}$ 0 . 10....	1,553	—	—	—
2 0 . 2....	2,339	—	—	—	2 1 . 7....	1,540	—	—	—
0 0 . 9....	2,261	2,258	2 193	2 003	1 0 . 13....	1,488			
$\bar{1}$ 0 . 8....	2,248				$\bar{2}$ $\bar{1}$. 8....	1,478	1,485	115	< 10
$\bar{2}$ 0 . 4....	2,173	2,170	3 290	3 278	2 0 . 11....	1,466			
1 1 . 6....	2,147	—	—	—	3 0 . 6....	1,449	—	—	—
2 0 . 5....	2,069	2,069	3 095	3 020	1 1 . 12....	1,447	—	—	—
1 0 . 10....	1,873	—	—	—	0 1 . 14....	1,391	1,394	1 305	1 230
$\bar{2}$ 0 . 7....	1,852	1,855	31	< 10	2 2 . 0....	1,387			
2 1 . 1....	1,809	1,808	45	< 10					

LES ALLIAGES T-Sn-Sb, T = Cr, Mn. — Aucune phase nouvelle n'a été identifiée dans les alliages de formule générale $T_3Sn_{2-x}Sb_x$, où T = Cr, Mn et $0 \leqq x \leqq 2$, homogénéisés entre 400 et 1 000°C.

L'ANTIMONIURE Ti_5Sb_3. — Nous n'avons d'ailleurs pas trouvé d'isotype de V_3Sb_2 dans le système Ti-Sb, mais l'étude a permis de définir le composé qui avait été désigné par la formule approximative $Ti_{\sim 1,7}Sb$.

TABLEAU II

Structure de Ti_5Sb_3 - R = 0,08

h k l	d_{calc}	d_{obs}	I_{calc}	I_{obs}	*h k l*	d_{calc}	d_{obs}	I_{calc}	I_{obs}
1 0 1.....	5,876	—	—	—	3 2 2.....	2,127	—	—	—
0 1 1.....	5,446	—	—	—	2 1 3.....	2,098	2,095	1 013	1 000
2 0 0.....	5,110	—	—	—	0 4 0.....	2,088	2,089		
1 1 1.....	4,806	—	—	—	4 2 1.....	2,086			
2 1 0.....	4,359	—	—	—	4 0 2.....	2,082	—	—	—
0 2 0.....	4,177	—	—	—	3 3 1.....	2,065	2,065	—	—
2 0 1.....	4,163	—	—	—	1 2 3.....	2,035	—	—	—
2 1 1.....	3,726	3,73	—	—	2 3 2.....	2,021	2,020	—	—
0 0 2.....	3,591	3,59	—	—	4 1 2.....	2,020			
1 2 1.....	3,404	3,41	1 177	1 137	1 4 1.....	1,968	—	—	—
1 0 2.....	3,387	3,39			5 0 1.....	1,966	—	—	—
2 2 0.....	3,234	3,23	519	492	3 0 3.....	1,958	—	—	—
1 1 2.....	3,139	3,14	138	164	2 4 0.....	1,933	1,935	433	449
3 0 1.....	3,078	3,08	1 027	925	2 2 3.....	1,924	1,924		
2 2 1.....	2,949	—	—	—	5 1 1.....	1,914	—	—	—
2 0 2.....	2,938	—	—	—	3 1 3.....	1,907	—	—	—
3 1 1.....	2,888	2,890	—	—	4 3 0.....	1,882	1,882	73	118
2 1 2.....	2,771	2,775	—	—	2 4 1.....	1,867	—	—	—
0 2 2.....	2,723	2,723	—	—	4 2 2.....	1,863	—	—	—
1 2 2.....	2,631	2,633	1 060	1 000	3 3 2.....	1,848	1,849	173	150
0 3 1.....	2,596	2,597	309	338	4 3 1.....	1,821	—	—	—
4 0 0.....	2,555	2,553	—	—	0 3 3.....	1,815	—	—	—
1 3 1.....	2,516	2,519	—	—	0 4 2.....	1,805	1,806	—	—
3 2 1.....	2,477	2,476	789	688	0 0 4.....	1,795	—	—	—
3 0 2.....	2,471				1 3 3.....	1,787	—	—	—
2 3 0.....	2,445	—	—	—	5 2 1.....	1,779	1,778	678	763
4 1 0.....	2,443	—	—	—	1 4 2.....	1,778			
4 0 1.....	2,407	2,404	1 732	1 705	5 0 2.....	1,776			
2 2 2.....	2,403				3 2 3.....	1,773			
3 1 2.....	2,369	2,371	104	163	1 0 4.....	1,768	1,768		
1 0 3.....	2,331	2,330	619	725	4 0 3.....	1,747	1,745	—	—
2 3 1.....	2,315	2,314			5 1 2.....	1,737	—	—	—
4 1 1.....	2,313				1 1 4.....	1,730	1,729	380	504
0 1 3.....	2,301	2,301			3 4 1.....	1,728			
1 1 3.....	2,245	—	—	—					
4 2 0.....	2,179	2,179	897	860					
2 0 3.....	2,167	2,167							
1 3 2.....	2,151	2,152							

Cette phase est isotype des arséniures $V_5As_{3\gamma}$ et Cr_5As_3 [5] ainsi que des antimoniures Yb_5Sb_3 [6] et Ca_5Sb_3 [7], avec les caractéristiques suivantes :

G. R. : $Pnma-D_{2h}^{16}$

$$a = 10{,}22(1)\,\text{Å}, \qquad b = 8{,}354(8)\,\text{Å}, \qquad c = 7{,}181(8)\,\text{Å}; \qquad Z = 4.$$

Sa structure a été affinée à partir des positions atomiques de l'ytterbium et de l'antimoine dans Yb_5Sb_3 (R = 0,08).

Le tableau II regroupe les distances réticulaires et les intensités, calculées et observées; les coordonnées atomiques sont précisées dans le tableau III.

TABLEAU III

Ti_5Sb_3, *coordonnées atomiques*

8 Ti (*d*).................	0,074	0,054	0,199
4 Ti (*c*).................	0,230	0,250	0,820
4 Ti (*c*).................	0,020	0,250	0,540
4 Ti (*c*).................	0,310	0,250	0,330
8 Sb (*d*).................	0,327	0,485	0,062
4 Sb (*c*).................	0,484	0,250	0,585

COMPARAISONS STRUCTURALES. — Les structures des deux antimoniures V_3Sb_2 et Ti_5Sb_3 sont construites à partir du motif hexagonal de la maille élémentaire des phases équiatomiques de type B 35, telles que FeSn et CoSn.

Dans V_3Sb_2, ce motif se répète dans la direction $\vec{c}$ avec un décalage de 2/3, 1/3, 1/3 et 1/3, 2/3, 2/3, qui correspond à la symétrie $R\,\bar{3}\,m$ et explique l'enrichissement en métal de transition.

La structure de Ti_5Sb_3 présente un sous-réseau de type B 35, très déformé par l'insertion d'atomes supplémentaires de métal; d'autres structures dérivent de la même manière du type B 35, notamment celles des types Fe_2P et Rh_5Ge_3 ([8]); toutefois pour cette dernière, la déformation est moins marquée.

L'isotypie de Ti_5Sb_3, V_5As_3, et Cr_5As_3 correspond aux tailles respectives des atomes métalliques; on la retrouve dans des couples comme Ti_6Ge_5 et V_6Si_5, $Ti_6Sn_5\alpha$ et V_6Ga_5.

(*) Séance du 31 janvier 1977.

([1]) B. MALAMAN, B. ROQUES, A. COURTOIS et J. PROTAS, *Acta Cryst.*, B 32, 1976, p. 1348.
([2]) H. G. MEISSNER et K. SCHUBERT, *Z. Metallkde*, 56, 1965, p. 532.
([3]) A. KJEKSHUS, F. GRØNVOLD et J. THORBJØRNSEN, *Acta Chem. Scand.*, 16, 1962, p. 1493.
([4]) A. COURTOIS et J. PROTAS, *Recueil de programmes cristallo*, II, 1973, p. 51.
([5]) R. BERGER, *Acta Chem. Scand.*, A 30, 1976, p. 363.
([6]) G. D. BRUNTON et H. STEINFINK, *Inorg. Chem.*, 10, 1971, p. 2301.
([7]) M. MARTINEZ-RIPOLL et G. BRAUER, *Acta Cryst.*, B 30, 1974, p. 1083.
([8]) S. GELLER, *Acta Cryst.*, 8, 1955, p. 15.

Laboratoire de Chimie du Solide,
associé au C.N.R.S. n° 158,
Service de Chimie minérale B,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation d'α-monoalkylphénylacétonitriles en présence de chlorure de tétraéthylammonium.* Note (*) de † **Jules Jarrousse** et **Jean-Claude Raulin**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Le chlorure de tétraéthylammonium permet l'oxydation par l'oxygène, à température ordinaire, de dérivés sodés de monoalkylphénylacétonitriles.

Many publications point out the catalytic action of quaternary ammonium salts in some organic reactions. The present work shows that the presence of tetraethylammonium chloride makes the oxidation of the sodium derivative of some monoalkyl phenylacetonitriles by oxygen practicable at room temperature. The main products of the reaction are the corresponding ketone and an isocyanate.

L'un de nous ([1]) a, en 1951, attiré l'attention sur l'emploi de chlorures d'ammoniums quaternaires comme catalyseurs dans des synthèses organiques. De très nombreux travaux ont été publiés, depuis, sur cette question, comme l'ont indiqué J. Dockx ([2]) et E. V. Dehmlow ([3]). Nous présentons ici un exemple nouveau des possibilités ouvertes par cette utilisation.

Le dérivé sodé du phénylacétonitrile est oxydé plus ou moins complètement par l'oxygène en acide benzoïque et cyanure de sodium [([4]), ([5])]. Tout au contraire les dérivés sodés des monoalkylphénylacétonitriles que nous avons préparés ne sont pas notablement modifiés par l'oxygène à température ordinaire. Mais il suffit qu'une solution dans le dioxanne d'un de ces dérivés soit mise au contact de chlorure de tétraéthylammonium pour que l'oxygène soit absorbé. Cette absorption d'abord rapide, s'accompagne d'une élévation de température. Elle se poursuit ensuite beaucoup plus lentement.

Si l'on s'arrête au premier temps de l'opération (oxydation rapide), les deux principaux produits de la réaction sont la cétone correspondante et un isocyanate, ce qui laisse penser que le nitrile est oxydé sous sa forme imine :

$$\underset{\displaystyle \overset{|}{R}}{C_6H_5-C=NH} \xrightarrow[Et_4NCl]{O_2} C_6H_5-CO-R+H-N=C=O.$$

Par la suite, on obtient de l'acide benzoïque et des produits d'oxydation divers.

Nous donnons ici deux exemples de cette réaction :

1. N, N-DIMÉTHYLAMINOPHÉNYL-2 BUTYRONITRILE $C_6H_5-\underset{\displaystyle \overset{|}{CN}}{CH}-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$.

— Après oxydation, l'on obtient une solution et un précipité. La solution contient une base organique peu volatile : chlorhydrate F 160°, dinitro-2,4 phénylhydrazone F 249° infrarouge (KCl) ν_{NR_3Cl} : 2 640 cm^{-1}, $\nu_{C=O}$: 1 676 cm^{-1}, dosages de l'ion Cl^- du chlorhydrate, C, H, N, en accord avec la théorie pour la N, N-diméthylamino-3 propiophénone. Le précipité dissous dans l'eau fournit un sel d'argent qui peut être purifié par cristallisation dans l'eau bouillante et dont les caractères analytiques correspondent à l'isocyanate d'argent, dosage de l'argent, infrarouge (KCl) $\nu_{N=C=O}$: 2 160 cm^{-1}.

La solution contient également, mais en faible quantité une base volatile identifiée à la diméthylamine et de l'acide benzoïque.

2. PHÉNYL-2 PENTANENITRILE $C_6H_5-CH(CN)-CH_2-CH_2-CH_3$. — Après oxydation on obtient une solution dont l'on peut séparer un produit huileux cristallisant au congélateur et donnant une dinitro-2,4 phénylhydrazone F 190° et un précipité qui fournit un sel d'argent qui, après purification, est identifié comme étant de l'isocyanate d'argent.

CONCLUSION — La présence de chlorure de tétraéthylammonium permet l'oxydation par l'oxygène et à froid de dérivés sodés de monoalkylphénylacétonitriles, oxydation qui ne se produit pas en son absence. Les principaux produits de la réaction sont la cétone correspondante et un isocyanate.

(*) Séance du 24 janvier 1977.

(1) J. JARROUSSE, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1424.
(2) J. DOCKX, *Synthesis*, 1973, p. 441.
(3) E. V. DEHMLOW, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 13, (3), 1974, p. 170.
(4) F. W. OPSON et T. J. THOMSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 186.
(5) F. W. OPSON, R. T. MAXWELL et H. M. PARMELEE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 1971.

Service de Recherches
des Laboratoires A. Bailly,
15, *rue de Rome,*
75008 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'étude de l'amphotéricine* B *dans les solvants hydrophobes : fluorescence de l'acide anilino-*1 *naphtalène-*8 *sulfonique* (*ANS*) *et variations chiroptiques; relation avec le complexe antifongique-cholestérol.* Note (*) de **Jean Lematre, Jacques Vaillier** et **Michel Maugras**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'amphotéricine B en dispersion micellaire dans les solvants hydrophobes, donne le phénomène des « micelles inversées », détecté par les variations d'intensité de fluorescence de l'ANS.

Les spectres d'absorption et de D.C. de l'amphotéricine B en solution dans le chloroforme ou les mélanges $CHCl_3$/solvants non miscibles à l'eau présentent une ressemblance avec ceux obtenus dans les conditions optimales par effet des membranes d'érythrocytes riches en cholestérol.

L'addition de traces d'eau à ces phases hydrophobes provoque une transformation spectaculaire des spectres avec exaltation considérable du D.C. et les spectres deviennent alors analogues, bien que moins intenses, à ceux obtenus en phase purement aqueuse.

Ainsi les variations conformationnelles multimoléculaires de l'amphotéricine B dans l'eau au contact des membranes érythrocytaires et des stérols membranaires peuvent trouver une explication moléculaire sur la base de la théorie des micelles « inversées ».

Micellar dispersion of amphotericin B *in hydrophobic solvents gives "inverted micelles" shown by ANS change of fluorescence.*

Absorption and C.D. *spectra of Amphotericin* B *in chloroform or chloroform hydrophobic solvent, allows analogy with those obtained with erythrocyte membrane in water.*

Mixing these hydrophobic phases with a minute quantity of water brings spectacular transformation with increase of the amplitude of C.D.

In such conditions, spectra become similar but weaker than those obtained in whole water.

Thus multimolecular conformational changes of Amphotericin B *in water on contact with membrane sterol may be explained by the theory of "inverted micelles".*

Les importantes variations spectrales des solutions aqueuses d'antifongiques polyéniques, particulièrement en fonction des modifications apportées au milieu, nous ont conduits à rechercher quels types d'arrangements moléculaires étaient susceptibles d'expliquer les phénomènes observés [(1), (2)].

Il a été récemment établi que l'amphotéricine B en solution aqueuse se présentait en agrégats stéréorégulés volumineux et que l'addition de solvants organiques miscibles l'eau les dissociait (3).

Or il est connu que la mise en solution de certaines amphiphiles dans des solvants polaires et dissociants conduit à une dispersion moléculaire qui, par dilution, donne :

— soit une dispersion micellaire si le solvant est l'eau;

— soit une dispersion micellaire « inverse » où les parties hydrophobes de la molécule sont situées à l'extérieur de la micelle en interaction avec le solvant si le solvant est peu polaire ou hydrophobe (4).

Le mode classique de solubilisation de l'amphotéricine B fait intervenir soit le DMSO soit le DMF (5). La dilution de ces solutions par le chloroforme, l'acétate d'éthyle éventuellement étendu par du cyclohexane fournit des solutions stables à partir de concentrations inférieures à 10^{-4} M. Nous en avons réalisé l'étude par fluorescence, par absorption et par dichroïsme circulaire.

Une publication récente concernant la fluorescence de l'ANS (acide anilino-1 naphtalène-8 sulfonique) comme instrument d'étude des propriétés internes des micelles « inverses » (6) nous a suggéré l'examen par cette méthode des propriétés de l'amphotéricine B dans des solvants non miscibles à l'eau.

A la différence des solutions aqueuses ([12]), l'absence de fluorescence propre de l'amphotéricine B (5.10^{-6} M) dans les solvants que nous avons utilisés et dans les conditions d'expériences choisies nous a permis une investigation des variations de la fluorescence de l'ANS (10^{-6} M) en fonction de la présence d'eau dans le milieu.

Il en résulte principalement que l'amphotéricine B diminue la fluorescence de l'ANS dans le solvant et plus encore si des traces d'eau sont ajoutées au milieu (*fig.* 1).

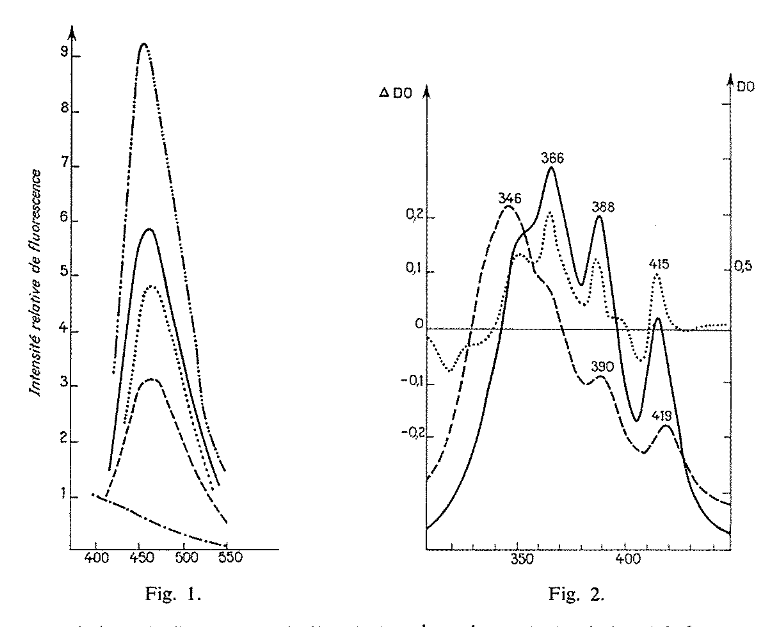


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1. — Variations de fluorescence de l'ANS dans les solvants hydrophobes (10^{-6} M). Excitation à 392 nm. -·—·- solvant sec, ... solvant humide (2.10^{-3} M H_2O); ——— solvant sec plus amphotéricine B 5.10^{-6} M; — — — solvant humide plus amphotéricine B 5.10^{-6}; —·—· amphotéricine B 5.10^{-6} sans ANS.

Fig. 2. — Absorption de l'amphotéricine B dans le mélange $CHCl_3$/cyclohexane V/V. ——— solvant sec; — — — solvant humide; ...... spectre différentiel de l'amphotéricine B dans l'eau en présence de 5 équivalents de cholestérol (complexe stérol dans l'eau).

Ces résultats sont conformes à ceux décrits dans l'étude citée ([6]). La diminution de fluorescence peut être ainsi interprétée : les micelles de l'antifongique dont l'intérieur est polaire peuvent capter l'ANS puis l'addition d'eau hydrate les micelles et provoque une nouvelle baisse de fluorescence.

Les spectres d'absorption et de D.C. dans les solvants non miscibles à l'eau présentent une certaine ressemblance avec ceux donnés par l'antibiotique en interaction soit avec les membranes d'érythrocytes de cheval riches en cholestérol, soit avec les stérols membranaires [([1]), ([5]), ([12]), ([13])] (*fig.* 2).

Par addition d'un volume d'éthanol, les spectres d'absorption de ces solutions évoluent normalement vers ceux décrits précédemment (structure vibrationnelle développée et faible D.C. ([1]). Toutefois, le mélange de traces d'eau à ces solvants non miscibles à l'eau provoque un changement spectaculaire de l'absorption et du D.C.

Les spectres de l'amphotéricine B dans ces solvants tant en absorption qu'en D.C. deviennent alors proches de ceux obtenus en solution purement aqueuse (avec exaltation importante du D.C.). Ainsi les micelles de l'heptaène capturent suffisamment d'eau pour que leur organisation se transforme (*fig.* 3).

CONCLUSION. — L'amphotéricine B en dispersion micellaire homogène dans les solvants hydrophobes anhydres donne le phénomène des micelles « inverses » détecté par les variations de fluorescence de l'ANS.

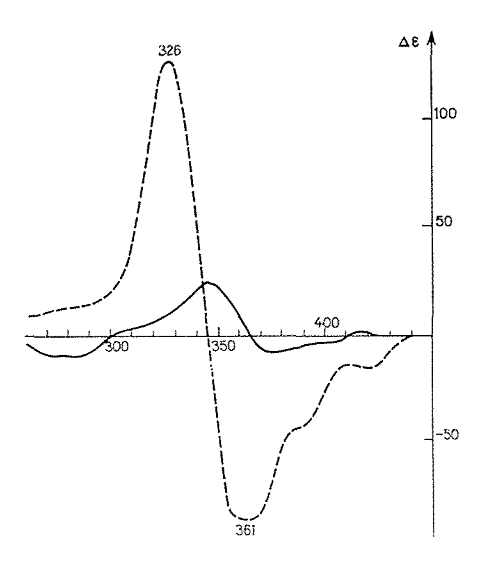


Fig. 3. — Dichroïsme circulaire de l'amphotéricine B 10^{-5} M dans le mélange $CHCl_3$/cyclohexane V/V. ——— solvant sec; – – – solvant humide.

Ces micelles inversées sont aptes à subir des transformations au contact des traces d'eau apportées par agitation mécanique des 2 liquides non miscibles.

Les solutions anhydres donnent des spectres d'absorption et de D.C. proches de ceux obtenus par l'action des stérols membranaires sur les solutions aqueuses, formes actives de l'antibiotique.

Les solutions hydratées restituent des types spectraux voisins de ceux observés à partir des solutions purement aqueuses avec une exaltation considérable du D.C.

Ces observations sont d'ailleurs conformes à la logique des résultats expérimentaux obtenus par les différents auteurs [([3]), ([7]) à ([11])], puisque :

1° En milieu aqueux les micelles de l'amphiphile présentent leur partie polaire hydrophile vers l'extérieur au contact de l'eau et les chaînes polyéniques sont en interaction excitonique intense.

2° Au contraire, l'effet sur les membranes des eucaryotes se caractérise entre autres par la formation de canaux trans-membranaires tels que les parties hydrophiles de l'antibiotique sont tournées vers l'intérieur du canal et les parties hydrophobes sont au contact

du cholestérol et des chaînes phospholipidiques hydrophobes extérieures (9). Dans ces conditions l'interaction excitonique des moments de transition des chromophores heptaènes est évidemment défavorisée et affaiblie.

(*) Séance du 7 février 1977.

(1) J. Lematre et H. Moulki, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 481.

(2) J. Lematre et H. Moulki, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 763.

(3) H. Rinnert, G. Dupont, J. Lematre et C. Thirion, *Biopolymers*, 1977 (à paraître).

(4) A. Kitahara, T. Kobayashi et T. Tachibana, *J. Phys. Chim.*, 66, 1962, p. 363.

(5) A. W. Norman, R. A. Demel, B. de Kruijff, W. S. M. Geurts et L. L. M. van Deenen, *Biochem. Biophys. Acta*, 290, 1972, p. 1-14.

(6) M. Wong, J. K. Thomas et M. Gratzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 239.

(7) R. A. Demel, F. J. L. Crombag, L. L. M. van Deenen et S. G. Kinsky, *Biochem. Biophys. Acta*, 150, 1968, p. 1-14.

(8) S. C. Kinsky, S. A. Luse, L. L. M. van Deenen et J. Haxby, *Biochem. Biophys. Acta*, 135, 1967, p. 844-861.

(9) B. de Kruijff et R. A. Demel, *Biochem. Biophys. Acta*, 339, 1974, p. 57-70.

(10) A. Kitahara et K. Kon-No, *J. Colloid and Interface Science*, 29, 1969, p. 1.

(11) S. J. Rehfeld, *J. Phys. Chem.*, 74, 1970, p. 117.

(12) A. Schroeder, J. F. Holland et L. L. Bieber, *Biochemistry*, 11, 1972, p. 3105-3111; R. Bittman et S. A. Fischkoff, *Proc. Nat. Acad. Sc. USA*, 69, 1972, p. 3795; C. Crifo, R. Strom, A. Scioscia-Santoro et B. Mondovi, *F.E.B.S. Letters*, 17, 1971, p. 121-126; R. Bittman, W. C. Chen et O. R. Anderson, *Biochemistry*, 13, 1974, p. 1364.

(13) H. Moulki, J. Lematre et M. Pierfitte, *C.R. Société de Biologie*, 170, 1976, p. 994.

J. L. :
Faculté de Pharmacie,
Laboratoire de Chimie biologique,
5, rue Albert-Lebrun,
B.P. n° 403,
54001 *Nancy Cedex;*

J. V. :
I.N.S.E.R.M.-U.95,
Unité de Cancérologie expérimentale
et de Radiobiologie,
plateau de Brabois,
54500 *Vandœuvre;*

M. M. :
Laboratoire de Dichroïsme circulaire,
Institut des Sciences de l'Ingénieur,
parc Robert-Bentz,
54500 *Vandœuvre.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition d'azides organiques aux diamino-1,2 éthylènes; obtention d'amino 2-amidines.* Note (*) de **Jacques Bourgois** et **Fernand Texier**, présentée par M. Henri Normant.

L'addition du tosyl et du para nitrophényl azide à quelques diamino 1.2 éthylènes conduit à des amino 2-amidines qui résultent de la thermolyse des triazolines 1.2.3 transitoirement formées. La réactivité observée s'interprète à l'aide de la méthode des orbitales frontières, l'interaction privilégiée doit être l'interaction B.V. azide-H.O. oléfine.

The addition of tosyl and p-nitrophenyl azides to some 1,2-diamino ethylenes leads to 2-amino amidines which result from thermolysis of instable 1,2,3-triazolines. The reactivity observed is interpreted with the aid of the F.M.O. theory, the predominant LUMO azide-HOMO olefine interaction explains the experimental results.

Les azides réagissent à la fois avec les oléfines riches et les oléfines pauvres en électrons conduisant à des triazolines 1.2.3 ou à leurs produits de thermolyse [(1), (2)]. Ces réactions ont été interprétées à l'aide de la méthode des orbitales frontières [(3) à (6)]. Lorsque l'oléfine est pauvre en électrons l'interaction privilégiée est l'interaction H.O. azide-B.V. oléfine et la séquence de réactivité des azides est la suivante :

$$RN_3 : \quad R = p\text{-}CH_3OC_6H_4 > p\text{-}CH_3C_6H_4 > C_6H_5 > p\text{-}XC_6H_4 > p\text{-}NO_2C_6H_4 > Ts$$

(type I),

par contre si l'oléfine est riche en électrons, l'interaction privilégiée est B.V. azide-H.O. oléfine et la séquence de réactivité est inversée (type II).

A notre connnaissance, les diamino-1.2 éthylènes **1** (7) n'ont jamais été utilisés comme dipolarophiles. Puisqu'un substituant électrodonneur relève les énergies des orbitales frontières d'un dipolarophile [(8), (9)], celles-ci doivent avoir une valeur plus élevée pour les composés **1** que pour les énamines. De ce fait la réaction d'un azide avec les oléfines **1** doit être contrôlée par l'interaction B.V. azide-H.O. dipolarophile (type II), et il est logigue d'attendre une addition plus rapide des azides à ces composés **1** comparativement aux énamines.

1 + R—N₃ (**2**) → [**3**] → R—N=C(N<)CH₂N< (**4**) + N₂

Nos résultats expérimentaux confirment ce raisonnement : l'addition est facilitée par un substituant électroattracteur sur l'azide, le phénylazide est moins réactif que les para nitrophényl et tosylazides (10). L'addition des para nitrophényl et tosylazides **2** aux oléfines **1** est instantanée. La réaction est si rapide et exothermique que conduite sans solvant à température ambiante, elle entraîne la destruction des produits par inflammation spontanée. Lorsque l'addition est réalisée en solution dans le chlorure de méthylène, elle

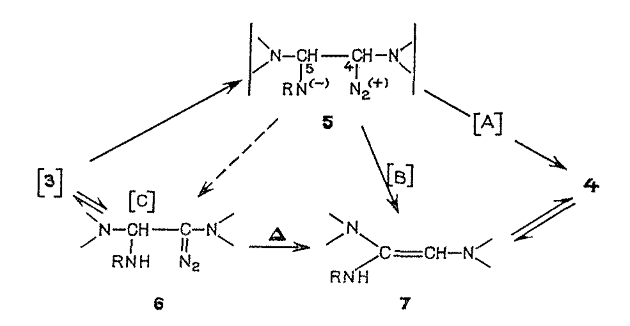
conduit aux amino 2-amidines **4**; les triazolines **3** formées transitoirement éliminent spontanément une molécule d'azote. Cette évolution des composés **3** est analogue à celle des amino-5-triazolines provenant d'énamines cycliques [([11]), ([12])].

TABLEAU

Caractéristiques physiques des amidines **4**

N°	R	>N—	Rdt (%)	Infrarouge (nujol) $\nu_{C=N}$ (cm^{-1})	RMN (acétone D_6) δ/TMS (10^{-6}) CH_2 (s)	Ar	CH_3 (Ts)	F (°C)
4 *a*......	Tosyl	Pipéridino	82	1 602	3,74	7,24-7,82	2,38	144
4 *b*......	*p*-$NO_2C_6H_4$	Pipéridino	62	1 610	3,06	6,64-8,06	—	128
4 *c*......	Tosyl	Morpholino	79	1 605	3,03	7,46-7,95	2,45	156
4 *d*......	*p*-$NO_2C_6H_4$	Morpholino	68	1 610	2,87	7,80-8,45	—	141

La formation des amidines **4** peut s'interpréter à l'aide du schéma réactionnel suivant :



L'obtention de la bétaïne **5** qui est favorisée par un groupement R électroattracteur [([1]), ([2])], doit l'être également par la présence d'un groupement électrodonneur en position 4 de la triazoline. Cette bétaïne peut se stabiliser par élimination d'azote accompagnée soit d'un transfert d'hydrure du carbone 5 au carbone 4, [([13]). ([14])] (voie A), soit d'une migration du proton lié au carbone 5 sur l'azote ([14]) conduisant à l'ènetriamine **7** qui par tautomérie donnerait l'amidine **4** (voie B). Cette ènetriamine peut également provenir de la thermolyse du diazocomposé **6** correspondant à l'isomérisation de la triazoline **3** selon l'équilibre cycle ⇄ chaîne parfois observé par différents auteurs ([15]) (voie C). Notons qu'un réarrangement de la bétaïne **5** par migration du proton lié au carbone 4 peut être à l'origine de la formation du diazocomposé **6**.

En conclusion, ces premiers résultats concernant l'activité dipolarophile des ènediamines **1** semblent indiquer que ces composés doivent être de bons réactifs vis-à-vis de dipôles tels que les nitrile-oxyde, nitrile-imine, ylure de carbonyle ou les nitrones qui peuvent réagir sous le contrôle de leur orbitale B.V. (type II) ([5]).

(*) Séance du 24 janvier 1977.

([1]) G. L'ABBE, *Chem. Rev.*, 69, 1969, p. 345.

([2]) J. BOURGOIS, M. BOURGOIS et F. TEXIER, mise au point (à paraître).

([3]) (*a*) R. SUSTMANN et H. TRILL, *Angew. Chem. Inter. Edit.*, 9, 1972, p. 858; (*b*) R. SUSTMANN, *Pure and Applied Res.*, 40, 1974, p. 569.

([4]) K. N. HOUK, *Accounts Chem. Res.*, 8, 1975, p. 361.

([5]) R. HUISGEN, *J. Org. Chem.*, 41, 1976, p. 403.

([6]) J. BOURGOIS, F. TONNARD et F. TEXIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 2025

([7]) L. DUHAMEL, P. DUHAMEL et G. PLE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4423.

([8]) R. SUSTMANN, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2717.

([9]) K. N. HOUK, J. SIMS, R. E. DUKE Jr, R. W. STROZIER et J. K. GEORGE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 7287.

([10]) A la température de la réaction (25°C), la décomposition des diamino-1.2 éthylènes est plus rapide que la cycloaddition du phénylazide.

([11]) R. FUSCO, G. BIANCHETTI et D. POCAR, *Gazz. Chim. Ital.*, 91, 1961, p. 933.

([12]) R. HUISGEN, L. MOBIUS et G. SZEIMIES, *Chem. Ber.*, 98, 1965, p. 1138.

([13]) (*a*) R. FUSCO, G. BIANCHETTI, D. POCAR et R. UGO, *Chem. Ber.*, 96, 1963, p. 802; (*b*) A. C. RITCHIE et M. ROSENBERGER, *J. Chem. Soc.*, (C), 1968, p. 227; (*c*) A. C. ŒHLSCHLAGER et L. H. ZALKOW, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 4205.

([14]) A. C. ŒHLSCHLAGER, P. TILLMAN et L. H. ZALKOW, *Chem. Comm.*, 1965, p. 596.

([15]) (*a*) R. CARRIE et G. LE HETET, résultats non publiés; (*b*) R. HUISGEN, G. SZEIMIES et L. MOBIUS, *Chem. Ber.*, 99, 1966, p. 475; (*c*) R. HUISGEN, K. V. FRAUNBERG et H. J. STURM, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 2589; (*d*) F. TEXIER et R. CARRIE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3642; (*e*) R. SCARPATI et M. L. GRAZIANO, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2085 et 4771; *J. Heterocyclic Chem.*, 9, 1972, p. 1087.

Projet O.N.R.S. 75 B/033,
Institut de Chimie,
Université d'Oran,
Es-Sénia,
Oran,
Algérie.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

MÉTALLURGIE. — *Évolution des contraintes résiduelles créées par trempe ou écrouissage dans des aciers au carbone sous l'effet d'un chauffage.* Note (*) de **André-Bernard Vannes, Alain Parisot, Roger Fougères** et **Maurice Theolier**, présentée par M. Paul Bastien.

Nous avons suivi, sur des éprouvettes d'aciers au carbone trempés ou écrouis, les variations de contraintes résiduelles sous l'effet d'un chauffage ou revenu. Nous mettons en évidence un maximum relatif du niveau moyen des contraintes résiduelles entre 100 et 250°C. Nous interprétons qualitativement cette évolution à l'aide de deux mécanismes antagonistes : la restauration et le vieillissement.

Residual stress variations are studied in hardening, cold-drawn, shot-peening carbon steel samples as a function of heating temperature or the tempering one. For temperatures between 100°C *and* 250°C, *a relative maximum is observed for the mean level of the residual stresses. These results are explained on the basis of two antagonistic mechanisms: restoration and ageing.*

De nombreux auteurs ont étudié le vieillissement des aciers au carbone trempés ou écrouis à froid. Il convient de citer entre autres Bellot et coll. ([1]), Grumbach et Sanz ([2]), Wert ([3]), Kurdjumov ([4]), ... Cependant les études sur l'évolution des contraintes résiduelles induites par ces traitements sont rares, nous avons voulu mettre en relief cette évolution importante quant à ses conséquences possibles.

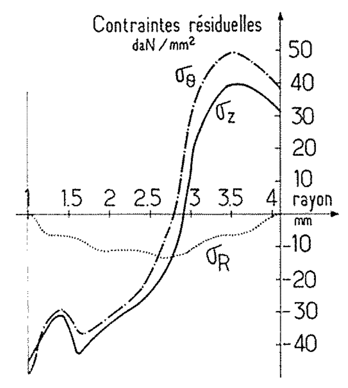


Fig. 1. — Évolution du champ de contraintes résiduelles en fonction du rayon (acier 4, échantillon de diamètre 8,2 mm).

Les échantillons utilisés sont des éprouvettes cylindriques ayant subi les traitements suivants :

— aciers 1 et 2 : 0,46 % de carbone, austénitisé à 840°C, un premier lot trempé à l'eau, un deuxième à l'huile;

— acier 3 : 0,73 % de carbone, trempé, revenu à 350°C, écroui superficiellement par grenaillage;

— acier 4 : 0,22 % de carbone, austénitisé à 920°C, trempé à l'eau;

— acier 5 : 0,74 % de carbone, austénitisé à 900°C, décomposition isotherme de l'austénite à 540°C, déformé à froid par tréfilage à 78 % d'écrouissage.

La méthode dite de « Mesnager-Sachs » [(5), (6)] par enlèvement de couches a servi à la détermination des contraintes résiduelles. L'enlèvement de matière est obtenu par réaction chimique ou électrochimique. Dans le cas de champ de contraintes à fortes variations, nous avons utilisé la technique mise au point au sein du laboratoire (7).

Les répartitions obtenues avant le chauffage ont l'allure présentée sur les figures 1 et 2. Les contraintes sont exprimées en coordonnées cylindriques et ce système d'axes est considéré comme principal.

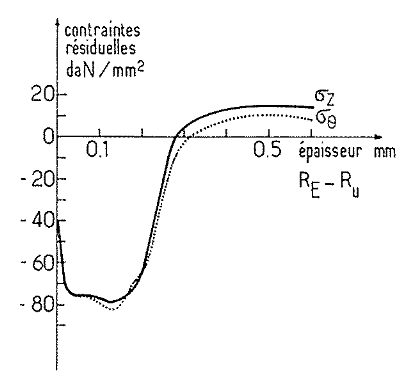


Fig. 2. — Évolution du champ de contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur (R_E-R_u) (acier 3, échantillon de diamètre 8 mm). R_E = rayon extérieur; R_u = rayon courant.

σ_Z = contraintes longitudinales;

σ_θ = contraintes circonférentielles;

σ_R = contraintes radiales.

Les éprouvettes écrouies par tréfilage présentent le même type de répartition que celui de la pièce trempée. A cœur, les contraintes sont sensiblement constantes, les contraintes circonférentielles et radiales sont égales. Le grenaillage introduit de fortes contraintes de compression sur quelques dixièmes de millimètres d'épaisseur.

Sous l'effet d'un chauffage, le type de répartition n'est pas profondément modifié; vers la surface extérieure, cependant, nous observons, pour des températures assez faibles, une réduction du gradient de contrainte, sans que les maximums soient affectés. Par contre, le niveau moyen des contraintes évolue notablement. Pour représenter celui-ci, nous avons choisi un paramètre déduit des conditions d'équilibre que doit nécessairement vérifier un champ de contraintes résiduelles en l'absence de force extérieure, c'est-à-dire :

$$\Omega_Z = \frac{\int_{S_i}^{S_E} |\sigma_{Z_N}|\, dS - \int_{S_i}^{S_E} |\sigma_{Z_0}|\, dS}{\int_{S_i}^{S_E} |\sigma_{Z_0}|\, dS}, \qquad \Omega_\theta = \frac{\int_{R_i}^{R_E} |\sigma_{\theta_N}|\, dR - \int_{R_i}^{R_E} |\sigma_{\theta_0}|\, dR}{\int_{R_i}^{R_E} |\sigma_{\theta_0}|\, dR}.$$

Les indices 0 et N indiquent respectivement l'état des échantillons avant et après l'apport thermique.

S_E et R_E définissent la surface et le rayon extérieurs.

S_i et R_i définissent la surface et le rayon intérieurs.

Nous obtenons, alors, pour un temps de maintien en température de une heure, les variations de la figure 3.

Les évolutions de Ω_θ sont du même type que celles de Ω_Z. Elles sont également de même nature pour les aciers écrouis et pour les aciers trempés. Elles se décomposent :

— d'une part, en une diminution du niveau moyen lorsque la température de chauffage croît, qui peut atteindre, par exemple, 70 % de la valeur initiale.

— d'autre part, on observe la superposition d'un accroissement des contraintes résiduelles passant par un maximum situé, par un temps de maintien d'une heure, entre 100 et 225°C selon les cas.

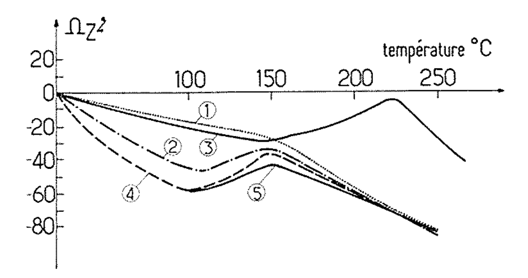


Fig. 3. — Évolution du paramètre Ω_Z en fonction de la température de chauffage, avec un temps de maintien constant de 1 h.

Ces variations peuvent s'interpréter à partir des modifications de la structure. En effet, si on considère que les contraintes résiduelles résultent d'une distribution hétérogène des déformations à l'échelle microscopique, des grains, des sous-grains ou des mailles, toute modification de ces contraintes provient d'une modification de ces hétérogénéités.

Ainsi, nous pensons :

— que la relaxation des contraintes observée résulte d'une restauration des défauts les plus libres, donc d'une diminution du désordre dans la répartition des déformations à l'échelle microscopique. Nous avons pu calculer, à partir de la méthode de Hollomon et Jaffe, une chaleur d'activation apparente de l'ordre de 7 à 10 kcal/mole dans les fils écrouis ou trempés, compatible avec ce mécanisme;

— que l'accroissement de ces contraintes semble être dû à un vieillissement, sans ou avec précipitation. Par la même méthode que précédemment, à partir de mesures de dureté, nous avons trouvé une chaleur d'activation apparente de 18 kcal/mole et nous avons vérifié sur les fils écrouis les lois de Cottrell-Bilby ([8]) pour les temps de maintien inférieurs à 15 mn et de Harper ([9]) pour les temps supérieurs. Ce vieillissement, sans ou avec précipitation, est générateur de déformations et il augmente le niveau moyen des contraintes résiduelles. Plusieurs facteurs peuvent expliquer ce phénomène, notamment :

— l'hétérogénéité de la cause qui a engendré les contraintes résiduelles : écrouissage et, ou, variation du taux de sursaturation en carbone de la ferrite différente selon le rayon, ce qui engendre un vieillissement variable selon les zones;

— les contraintes résiduelles elles-mêmes : il a été montré ([10]) que le vieillissement est favorisé dans les zones tendues alors qu'il est ralenti dans celles qui sont comprimées.

Ces mêmes facteurs permettent d'expliquer les différences de températures maximales selon le mode de traitement. En particulier, la sursaturation de la ferrite varie d'un traitement à un autre, son évolution sous l'effet d'un chauffage dépendant de son degré de sursaturation.

(*) Séance du 14 février 1977.

(1) J. Bellot, P. Richard et E. Herzog, *Mém. Sc. Rev. Mét.*, 59, n° 6, 1962, p. 425.
(2) M. Grumbach et G. Sanz, *C.T.T.*, n° 5, 1970, p. 1285.
(3) C. A. Wert, *J. Appl. Phys.*, 20, 1949, p. 943.
(4) G. V. Krudjumov, *J. of Iron and Steel Inst.*, mai, 1960, p. 26.
(5) H. Buhler, *Residual Stresses in Metals and Metal Construction*, W. R. Osgood, éd., New York, 1954.
(6) A. Vannes, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, n° 116, Lyon, 1973.
(7) A. Parisot, R. Fougères et M. Theolier, *Métaux-Corrosion-Industrie*, 602, 1975, p. 340.
(8) A. H. Cottrell et B. A. Bilby, *Proceed. Phys. Soc.*, 162, 1949, p. 949.
(9) S. Harper, *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 709.
(10) D. V. Wilson et B. Russel, *Acta Metallurgica*, 7, 1959, p. 628.

I.N.S.A.,
Laboratoire de Métallurgie
et Traitements thermiques-303,
20, *avenue Albert-Einstein*,
69621 *Villeurbanne*.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse de substances macromoléculaires renfermant des motifs monomères dérivés de colorants. Synthèse de molécules colorées copolycondensables du type diimide.* Note (*) de **Alain Le Pape** et **Ernest Maréchal** présentée par M. Georges Champetier.

Des diimides colorés copolycondensables ont été préparés. Ils dérivent du benzène, du naphtalène ou du pérylène. Leurs principales propriétés sont étudiées.

New dyes with a diimide structure have been prepared. All of them have two ester or two acid or two hydroxyalkyl groups in their molecules and consequently can be copolycondensed with the precursors of polyester chains. They are derived from benzene, naphthalene or perylene. The properties of perylene dyes are particularly interesting: deep colour, high thermal stability, soluble in melt polyester.

Nous avons exposé dans les articles précédents [(1)-(5)] les raisons pour lesquelles nous avions entrepris une série de travaux sur la synthèse et l'étude de substances macromoléculaires colorées par structure.

Le présent article est consacré à la synthèse et à l'étude de molécules colorées de type diimide. Nous n'avons pas préparé ces molécules en tant que colorants mais comme modèles structuraux de monomères dont la copolycondensation sera décrite ultérieurement.

Ces colorants diimides ont pour formule générale :

dans laquelle R est un radical aryle ou alcoyle et X une fonction alcool ou ester et où *n* désigne le nombre de cycles benzéniques accolés. Ils sont obtenus par condensation des anhydrides correspondants avec divers amino-alcools ou amino-esters.

Nous avons obtenu les meilleurs résultats en menant la réaction au reflux de solvants tels que le diméthyl formamide, le nitrobenzène, l'O-dichlorobenzène, le trichlorobenzène, la N-méthyl-pyrrolidone, la quinoléine et en opérant éventuellement en présence d'un catalyseur : acétate ou chlorure de zinc et avec des durées de réaction de 3 à 24 h.

Pour $n = 1$ et 2, nous avons toujours opéré dans le diméthylformamide en présence de chlorure de zinc comme catalyseur. Le diméthylformamide présente l'avantage d'être un solvant des réactifs et pas des diimides résultant de la synthèse.

Dans le tableau I, nous avons reporté la liste des colorants obtenus avec leur couleur (en solution dans un polyester fondu) et le rendement de la réaction de préparation. Nous observons que les rendements sont un peu plus élevés dans le cas des dérivés du naphtalène que dans celui des dérivés du benzène, probablement par suite d'une solubilité plus faible des dianhydrides correspondants dans le diméthylformamide. Dans une même série les rendements varient dans le même sens que la basicité des amines correspondantes sauf

TABLEAU I

H_2N-R-X	Dérivés benzénique (X–R–N(CO)₂Φ₁(CO)₂N–R–X)		Dérivés naphtalénique (X–R–N(CO)₂Φ(CO)₂N–R–X)	
	COULEUR	Rdt %	COULEUR	Rdt %
$H_2N-C_6H_4-COOC_2H_5$	Jaune canari	79	Rose chair	83
$H_2N-C_6H_3(NO_2)-COOCH_3$	Jaune vif	10		
$H_2N-C_6H_3(Cl)-COOCH_3$	Jaune vert	10		
$H_2N-C_6H_3(CH_3)-COOC_2H_5$	Rose pâle	36		
$H_2N-C_6H_4-COOCH_2CH_2OH$	Jaune pâle	74	Ocre pâle	78
$H_2N-C_6H_4-COOCH_2CH_2OH$	Jaune	50	Brun	66
$H_2N-C_6H_3(OCH_3)-COOCH_2CH_2OH$	Gris clair	20		
$H_2N-C_6H_4-CONHCH_2CH_2OH$	Jaune clair	41	Gris pâle	64
$H_2N\ CH_2CH_2OH$ (a)	Jaune d'or brillant	26	Jaune vert	33
$H_2N-C_6H_4-SCH_2COOC_2H_5$			Rose clair	74
$H_2N-C_6H_4-OCH_2CH_2OH$	Jaune vert	70	Jaune très vert	58
$H_2N-C_6H_3(NO_2)-OCH_2COOC_2H_5$			Orangé	59

(*a*) Les deux composés correspondants, déjà isolés, sont donnés à titre de comparaison parce qu'ils seront étudiés en copolycondensation. Nous n'avons trouvé aucune mention relative aux autres.

dans le cas où des substituants encombrants en position ortho de la fonction amine gênent la cyclisation de l'amido acide intermédiaire. Ces produits possèdent dans l'ensemble une remarquable stabilité thermique (pas de dégradation à 300°C à l'air libre), ils sont insolubles dans les solvants classiques mais possèdent une solubilité élevée dans les polyesters fondus et l'acide sulfurique et fondent au-dessus de 350°C. Malheureusement leur pouvoir colorant très faible obligerait à en introduire 5 % en masse dans les polyesters, ce qui nous a fait abandonner l'étude de leur polycondensation.

TABLEAU II

Amine de départ H_2N-R-X	Rdt %	COULEUR en solution sulfurique	Colorant reprécipité (b)	Dans le polyester fondu
$H_2N-CH_2-CH_2-OH$ (a)	98,5	Mauve Fluorescence Rouge Vif intense	Bordeaux	Orangé
$H_2N-C_6H_4-COOC_2H_5$ (a)	85	Violet Fluorescence Rouge	Rouge carmin	Orangé
$H_2N-C_6H_4-COOCH_2-CH_2-OH$	92	Violet-bleu Fluorescence Rouge Violet	Rouge carmin	Orangé
$H_2N-C_6H_4-COOC_2H_5$ (méta)	99,5	Mauve très bleu Fluorescence Mauve	Rouge	Orangé
$H_2N-C_6H_4-COO-CH_2-CH_2-OH$ (méta)	50	Rouge bleuté	Rouge	Orangé
$H_2N-C_6H_4-O-CH_2-CH_2-OH$	99	Mauve non Fluorescente	Rouge écarlate	Orangé
$H_2N-C_6H_4-N$ (cycle N=C(COOH)–CH₂–C(=O))	80	Rouge bleuté Fluorescence Rouge	Rouge	Orangé
2-amino-benzothiazole-6-$COOC_2H_5$	48	Mauve Fluorescence Rouge	Bordeaux	Orangé

Structure : X–R–N(CO)₂–[⊕]$_5$–(CO)₂N–R–X

(a) *Voir* tableau I.

(b) Il s'agit du colorant reprécipité à partir de sa solution sulfurique.

La synthèse des diimides dérivés du pérylène ($n = 5$) est rendue difficile par l'absence de solubilité des dianhydrides de départ même au reflux dans les solvants cités précédemment (sauf peut-être la quinoléine). Nous avons en conséquence mis au point une méthode de synthèse à rendement quantitatif qui évite les difficultés de séparation; elle consiste à opérer dans la quinoléine au reflux, en présence d'un grand excès d'amine et d'un peu d'acétate de zinc, avec une durée de réaction allant de 10 à 24 h. L'excès d'amine est éliminé par lavage à l'eau chaude et acidifiée. La liste des produits obtenus est donnée

par le tableau II. Les colorants dianhydrides dérivés du pérylène sont des pigments de « hautes solidités » possédant une stabilité thermique élevée (aucune décomposition notable avant 450 à 500°C), une solubilité à peu près nulle dans les solvants classiques, mais ils sont solubles dans l'acide sulfurique. Leur pouvoir colorant très élevé est essentiellement du au noyau pérylène; leurs spectres d'absorption dans le visible sont très identiques, mais les maximums d'absorption sont décalés vers les grandes longueurs d'onde par rapport à ceux de l'anhydride. Il est important de noter que la nature de R et X n'a aucune influence sur λ_{max} et sur le $\varepsilon_{molaire}$ correspondant (ce qui n'exclut pas qu'ils puissent avoir une influence sur les produits pigmentaires).

L'étude des spectres infrarouges des produits a permis de déterminer d'après Fayat et Foucaud [6] l'angle des deux carbonyles (140° pour $n = 1$; 105 à 115 pour $n = 2$ ou 5). Dans tous les cas la bande antisymétrique du C=O est dédoublée par résonance de Fermi; de plus $\nu_{\infty} > \nu_{as}$ et la bande antisymétrique est la plus intense; il s'agit d'un phénomène assez rare signalé par Katritzky [7].

(*) Séance du 10 janvier 1977.

(1) P. GANGNEUX et E. MARÉCHAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1466 et 1483.

(2) B. PETIT et E. MARÉCHAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1591, 1597 et 1602.

(3) Th. DREYFUS et E. MARÉCHAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 1196 et 1646.

(4) M. CHAMPENOIS et E. MARÉCHAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 2217, 2220 et 2223.

(5) E. BONNET, Ph. GANGNEUX et E. MARÉCHAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 504 et 507.

(6) C. FAYAT et A. FOUCAUD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4491.

(7) A. R. KATRITZKY, *Physical Methods in Heterocyclic Chem.*, 11, p. 199.

P.U.C.K.,
76350 *Oissel;*
I.N.S.C.I.R.,
76130 *Mont-Saint-Aignan;*

Laboratoire de Synthèse macromoléculaire,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
Tour 44,
4, *place* Jussieu,
75230 *Paris Cedex.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Fixation de stéroïdes aux extrémités de chaînes de polyoxyéthylène.* Note (*) de **Abdelaziz Chaabouni**, **Patrick Hubert**, **Jean Néel** et **Edith Dellacherie**, présentée par M. Georges Champetier.

Des polymères hydrophiles biospécifiques ont été obtenus en fixant des molécules de stéroïdes aux extrémités de chaînes de polyoxyéthylène. Cette synthèse a été réalisée en 3 étapes, à savoir une halogénation, une amination et une condensation sur un dérivé carboxylique du stéroïde. Les taux de substitution atteints à l'issue des 2 premières transformations sont élevés. La dernière exige au contraire l'emploi d'un fort excès d'acide stéroïde-carboxylique. La condensation avec l'acide (7 α-estradiol)-3-butanoïque a permis d'introduire 1,3 molécules d'hormone par chaîne de polyéther (M = 6 000).

In order to prepare hydrophilic biospecific materials suitable for affinity partitioning and other biological applications, steroid species have been covalently bound, in terminal positions, to poly-(oxyethylene) chains. This synthesis involves 3 successive steps, namely halogenation, amination and condensation with a convenient carboxylic derivative of the hormone. For instance, when operating in optimal conditions, it was possible to conjugate 1,3 *mole of* (7 α *estradiol*)-3 *butanoic acid per mole of polyether* (M = 6,000).

La synthèse de polymères biospécifiques destinés à des opérations d'extraction et de purification de protéines ou d'enzymes par partage d'affinité entre deux phases aqueuses non miscibles [(1), (3)] exige la fixation de molécules cibles sur des substrats macromoléculaires hydrophiles.

Dans le but de préparer des supports capables de complexer sélectivement des enzymes ou des récepteurs actifs vis-à-vis des stéroïdes, nous avons cherché à fixer, sur des espèces macromoléculaires, certaines hormones appartenant à cette catégorie comme l'estradiol et l'androsténone. Nous nous sommes plus particulièrement efforcés de le faire sur les extrémités de chaînes du polyoxyéthylène parce que ce polyéther présente l'avantage d'être soluble en milieu aqueux et organique, ce qui facilite sa transformation chimique et la purification des intermédiaires réactionnels.

Dans le choix de la fonction à utiliser pour assurer la liaison covalente entre le polymère et l'hormone nous avons été guidés par le souci de sélectionner les liens les moins biodégradables, ce qui nous a conduits à écarter les groupes ester au profit des jonctions amide. A cette fin, nous avons aminé les extrémités terminales du polyoxyéthylène avant de les condenser sur le stéroïde préalablement substitué par un groupe carboxylique. Ce dernier a été introduit dans une position telle qu'il n'en résulte aucune diminution appréciable de l'activité biologique de l'hormone, ce qui nous a amenés à préparer et à utiliser l'acide (7 α estradiol)-3 butanoïque **I** et l'acide 3-céto-4-androstène-17 β-carboxylique **II**.

OH
HO
$(CH_2)_3-CO_2H$
CO_2H
O

I II

Les synthèses ont été effectuées à partir de deux polyoxyéthylèneglycols dont les masses moléculaires étaient respectivement égales à 6 000 et 20 000, et de dérivés stéroïde-carboxyliques **I** et **II** préparés selon des procédés déjà décrits par d'autres auteurs [(4), (5)].

La fixation de l'hormone aux extrémités des chaînes de polyéther est le résultat de trois réactions successives de substitution, à savoir une halogénation, une amination et une condensation avec le dérivé carboxylique **I** ou **II** de l'hormone à introduire.

$$\mathrm{HO-POE-OH} \xrightarrow{+\mathrm{SOX_2}} \mathrm{X-POE-X} \qquad \mathrm{X = Cl, Br}$$

$$\mathrm{X-POE-X} \xrightarrow{+\mathrm{RNH_2}} \mathrm{RNH-POE-NHR} \qquad \mathrm{R} = \begin{cases} \mathrm{H, Me, nPr} \\ \mathrm{-(CH_2)_3-NH_2} \end{cases}$$

$$\mathrm{RNH-POE-NHR} \xrightarrow{+\mathrm{StCO_2H}} \mathrm{St-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{R}{|}}{N}-POE-\underset{\underset{R}{|}}{N}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-St}$$

St = noyau stéroïdique

$$\mathrm{-POE-} = \mathrm{-(CH_2-CH_2-O-)_n-CH_2-CH_2-}$$

Halogénation. — Cette réaction a été effectuée, selon la méthode préconisée par Johansson et coll. ([6]), en traitant le polyoxyéthylèneglycol par le chlorure ou le bromure de thionyle. On opère, en solution dans le toluène, en présence de triéthylamine. Après purification, on obtient, avec un rendement de 80 %, un polymère dont le taux de substitution est proche de 85 % (1,7 atome d'halogène par macromolécule).

Amination. — L'intermédiaire halogéné précédemment formé a été soumis à l'action de l'ammoniac, de la méthylamine, de la *n*-propylamine et du diamino-1.3 propane. La réaction est conduite sans solvant, par contact direct entre le polymère et l'amine liquide, dans des conditions qui dépendent de la volatilité du réactif azoté.

Dans le cas de l'ammoniac et de la méthylamine, la substitution est effectuée dans un autoclave (100°C pendant 3 ou 4 jours). Dans celui des amines lourdes, il suffit de chauffer au reflux pendant 48 h. Le polyéther aminé est purifié par dissolution dans le dioxanne et reprécipitation dans l'éther éthylique. Le rendement de l'opération est voisin de 90 %, et le remplacement des atomes d'halogène par des groupes amine est pratiquement total.

Condensation sur les dérivés stéroïde-carboxyliques. — Pour mener à bien cette dernière étape, nous avons emprunté les méthodes qui sont couramment utilisées dans la synthèse des peptides ([7]). Elles sont fondées sur l'emploi du dicyclohexylcarbodiimide, des anhydrides mixtes et du N-hydroxysuccinimide.

Dans les trois cas, nous avons observé que le taux de substitution atteint en fin de réaction dépend principalement de la nature et de la quantité du réactif acylant utilisé. Il n'atteint une valeur acceptable que si l'on opère avec un excès au moins égal à 100 %. Dans ces conditions, la condensation en présence de dicyclohexylcarbodiimide s'accompagne de la formation de produits secondaires indésirables. Il en résulte un abaissement de rendement par rapport au stéroïde-carboxylique, qui est le réactif le plus précieux, ce qui nous a conduits à renoncer à cette méthode.

Dans le cas du dérivé **I** de l'estradiol, nous sommes parvenus à un résultat satisfaisant en faisant réagir le polyoxyéthylène de masse 6 000, aminé par le diaminopropane, sur le composé **I** préalablement activé, à l'état d'anhydride mixte, par le chloroformiate d'isobutyle. Ce procédé nous a permis d'obtenir un polymère contenant 1,3 site estradiol par chaîne.

Quand elle est appliquée au couplage d'un polymère aminé de masse 20 000 avec le stéroïde **II** dérivé de l'androsténone, cette même technique ne permet d'atteindre que des taux de substitution extrêmement faibles. Ce défaut de réactivité de l'espèce stéroïdique **II** est vraisemblablement dû au fait que le substituant carboxyle est directement lié au cycle D de la structure hormonale. On parvient à y remédier partiellement en le condensant préalablement avec du N-hydroxysuccinimide. En introduisant l'intermédiaire ainsi obtenu, en très fort excès par rapport au polymère aminé (8 moles de réactif par macromole), nous avons réussi à fixer 0,7 noyau stéroïdique par chaîne de polyoxyéthylène.

(*) Séance du 7 février 1977.

(1) C. R. Lowe et P. D. G. Dean, *Affinity Chromatography*, J. Wiley and Sons. Inc., New York, 1974.
(2) G. Takerkart, E. Segard et M. Monsigny, *F.E.B.S. Letters*, 42, 1974, p. 218.
(3) P. Hubert, E. Dellacherie, J. Néel et E. E. Baulieu, *F.E.B.S. Letters*, 65, 1976, p. 169.
(4) H. Truong, C. Geynet, C. Millet, O. Soulignac, R. Bucourt, M. Vignau, V. Torelli et E. E. Baulieu, *F.E.B.S. Letters*, 35, 1973, p. 289.
(5) F. Le Gaillard, A. Racadot, N. Racadot-Leroy et M. Dautrevaux, *Biochimie*, 56, 1974, p. 99.
(6) G. Johansson, A. Hartman et P. A. Albertsson, *Europ. J. Biochem.*, 33, 1973, p. 379.
(7) K. D. Kopple, *Peptides et acides aminés*, Ediscience, Paris, 1965.

Laboratoire
de Chimie-Physique macromoléculaire,
C.N.R.S. E.R.A. n° 23,
École nationale supérieure
des Industries chimiques,
1, *rue Grandville,*
54042 *Nancy Cedex.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Dualisme du mécanisme dans la polymérisation hydrolytique du lauryllactame.* Note (*) de **Gérard Froyer** et **Hikaru Sekiguchi**, présentée par M. Georges Champetier.

La polymérisation hydrolytique du lauryllactame effectuée à 230°C a permis de montrer l'existence de deux mécanismes dont résultent les chaînes macromoléculaires. Une réaction de polyaddition rapide du motif lactame aux extrémités des chaînes conduit à de grandes macromolécules qui se trouvent ensuite scindées par hydrolyse. Dès lors, la réaction de polycondensation des chaînes domine et les courbes de chromatographie sur gel perméable permettent de visualiser l'évolution de la répartition moléculaire.

The hydrolytic polymerization of lauryllactam carried out at 230°C, is assumed to be operative by 2 different mechanisms. A polyaddition reaction of lactam rings to the growing-ends of polyamide leads quickly to large macromolectules which are then hydrolysed. Thereafter, the polycondensation reaction becomes the main growing chain reaction and the curves of gel permeation chromatography show the changes in molecular distribution.

La polymérisation hydrolytique du lauryllactame est employée industriellement pour l'obtention du polyamide 12 ([1]). Ce polymère qui a fait son apparition plus récemment que le polyamide 6 n'a pas fait l'objet d'études aussi nombreuses que son homologue à six carbones, surtout en ce qui concerne la cinétique de réaction ([2]). La polymérisation

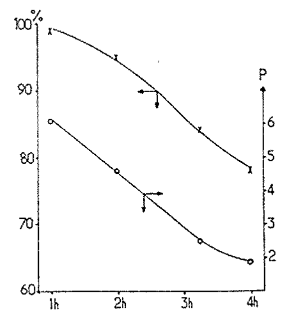


Fig. 1. — Évolution en fonction du temps de l'extrait méthanolique et de l'indice de polymolécularité lors de la polymérisation hydrolytique du lauryllactame (9 % en poids d'eau, 1 °/₀₀ en poids d'acide acétique, T = 230°C).

hydrolytique du caprolactame — qui peut servir de modèle — est habituellement décrite par les trois équilibres suivants ([3]) :

— hydrolyse du cycle lactame en acide aminé correspondant;

— croissance des chaînes macromoléculaires par addition d'un motif lactame aux extrémités des molécules linéaires;

— condensation des macromolécules linéaires entre elles avec dégagement d'eau et consommation des groupements terminaux.

C'est en partant de ce modèle que nous avons engagé une étude sur le lauryllactame pour vérifier certaines conclusions propres à la polymérisation du caprolactame. Nous nous sommes intéressés au tout premier stade de la polymérisation hydrolytique qui se déroule sous pression de vapeur d'eau et nous avons dégagé le pluralisme réactionnel en travaillant à une température relativement basse.

CONDITIONS OPÉRATOIRES. — Pour ce faire, la réaction a été menée à 230°C dans un réacteur en inox pouvant travailler sous pression et muni d'une agitation interne.

Le lactame est introduit dans l'appareil, on y ajoute la quantité d'eau requise (9 % en poids par rapport au lactame) dans laquelle est dissous l'acide acétique (1 ‰ en poids par rapport au lactame). Plusieurs purges sont effectuées avec de l'azote sous pression. Le mélange réactionnel est alors porté à 230°C et agité convenablement. La pression dans l'appareil atteint 18 bar dans ce cas.

On prélève des échantillons en cours de réaction par une vanne située au fond du réacteur. Les prélèvements sont faits à des temps déterminés. Les échantillons sont analysés après avoir été extraits par le méthanol dans un appareil de Kumagawa, pendant 24 h.

Les solutions méthanoliques sont amenées à sec et le résidu pesé. Ce résidu consiste en lactame et en oligomères extractibles dans les conditions opératoires. Nous le noterons « lactame » dans la suite de cette étude. Les produits restant après extraction sont séchés et pesés : c'est le « polymère ».

Le « polymère » est analysé en chromatographie sur gel perméable. Il est dissous dans l'hexaméthylphosphorotriamide à 103°C et passé sur 6 colonnes garnies de « styragel » avec un débit de 1,5 ml/mn. Les chromatogrammes sont interprétés à l'aide d'une courbe étalon établie avec des fractions de polystyrène et modifiée pour s'appliquer aux polyamides ([4]). Les valeurs des masses moléculaires moyennes apparentes sont connues avec une précision de 5 % au niveau de confiance de 95 %.

RÉSULTATS. — Nous reproduisons les résultats que nous avons obtenus dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU

Polymérisation du lauryllactame avec 9 % en poids d'eau et 1 % en poids d'acide acétique à 230°C

	Temps de réaction	1 h	2 h	3 h 15 mn	4 h
Lactame	extrait méthanolique (% en poids).	99 %	95 %	84 %	78 %
Polymère	masse moléculaire moyenne en poids $\overline{M_p}$	26 200	8 700	4 200	4 500
Polymère	masse moléculaire moyenne en nombre $\overline{M_n}$	4 300	1 900	1 600	2 400
Polymère	indice de polymolécularité	6,1	4,6	2,5	1,9

La figure 1 représente l'évolution de l'extrait méthanolique ainsi que celle de l'indice de polymolécularité en fonction du temps.

Nous remarquons que l'indice de polymolécularité atteint une valeur très élevée [([6]), ([1])] après 1 h de réaction pour décroître ensuite et se stabiliser à 1,9 après 4 h.

Les figures 2-I, II, III et IV reproduisent les courbes de chromatographie sur gel perméable.

INTERPRÉTATION. — En observant l'évolution des répartitions moléculaires d'après les courbes de chromatographie, nous faisons plusieurs constatations :

— nous sommes en présence d'une double répartition (A et B) qui se modifie en fonction du temps réactionnel;

— le pic centré sur les masses les plus fortes (A), montrant une répartition écrasée, diminue avec l'avancement de la réaction, mesuré en pourcentage de consommation de lactame, puis disparaît;

— l'épaulement centré sur les masses plus faibles (B) croît dans le temps et s'affine pour présenter une répartition moléculaire classique.

Ces faits, liés à la décroissance que l'on observe dans l'indice de polymolécularité, nous induisent à penser que la polymérisation hydrolytique du laurylactame s'opère selon deux mécanismes distincts.

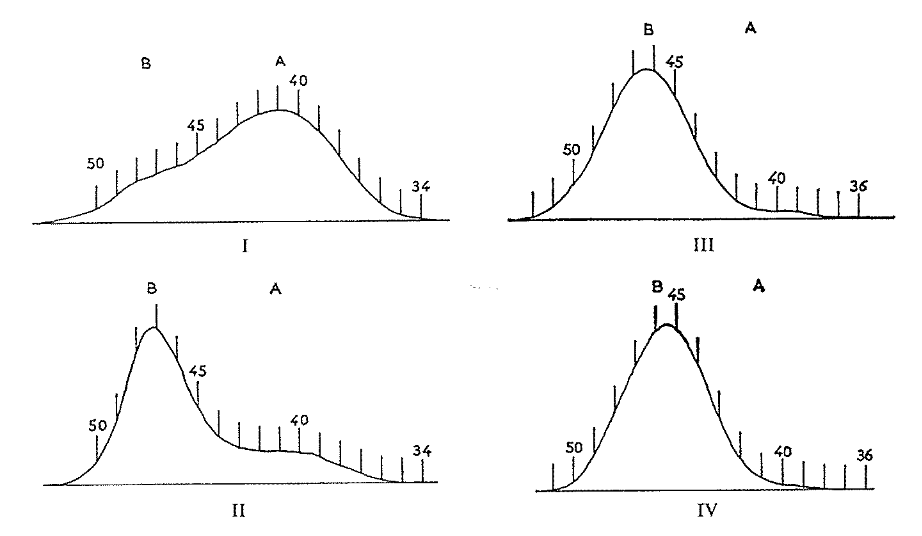


Fig. 2. — Représentation des courbes de chromatographie sur gel perméable du « polymère » à différents temps de réaction (mêmes conditions que la figure 1).
I : à 1 h; II : à 2 h; III : à 3 h 15 mn; IV : à 4 h.
A, pic centré sur les fortes masses; B, pic centré sur les masses plus faibles.

On se trouve en présence d'une réaction de croissance moléculaire très rapide par rapport à la réaction d'amorçage qui résulte de l'hydrolyse du cycle lactame, puis intervention d'une réaction de rééquilibrage conduisant à une baisse du degré de polymérisation moyen en nombre (*voir* tableau). Un phénomène analogue a été décrit par Griehl concernant la polymérisation anionique des lactames ([5]).

Ces observations ne sont pas compatibles avec la notion de polycondensation telle qu'on l'entend habituellement. Il faut donc admettre qu'une réaction de polyaddition se développe dès la formation d'acide 12 amino-dodécanoïque et qu'elle conduit à de longues chaînes macromoléculaires comme en témoignent les valeurs de la masse moléculaire moyenne en poids trouvées à la première heure de réaction. La manipulation s'effectuant en présence d'eau, l'hydrolyse des chaînes est d'autant plus importante qu'elles croissent et cela tend à rééquilibrer la population macromoléculaire.

Cette explication, avancée pour la polymérisation hydrolytique du caprolactame ([6]) semble s'appliquer à celle du laurylactame dont le cycle est plus stable. Cette réaction

de polyaddition pourrait toutefois jouer un rôle moins important ici que dans le cas du caprolactame au profit de la réaction de polycondensation-hydrolyse, qui après 2 h à cette température devient prépondérante pour la croissance des chaînes macromoléculaires.

Les constatations présentées dans cette étude menée à 230°C permettent de mieux expliquer les traînées de fortes masses que l'on observe sur les courbes de chromatographie dans les premiers stades de la polymérisation hydrolytique du lauryllactame effectuée à des températures comprises entre 250 et 300°C.

(*) Séance du 7 février 1977.

(1) K. Dachs et E. Schwartz, *Angew. Chem.*, 74, 1962, p. 540; W. Griehl et D. Ruestem, *Industrial and Engineering Chem.*, 62, (3), 1970, p. 16.

(2) Citons par exemple : A. Fritz et H. G. Elias, *Makromol. Chem.*, 114, 1968, p. 31; A. Ciaperoni et A. Brandt, *Chimica e l'Industria*, 55, 1973, p. 585; R. Feldmann, F. Muenstedt et R. Feinauer, *Angew. Makromol. Chem.*, 34, 1973, p. 1 et 135; R. Feldmann et R. Feinauer, *Angew. Makromol. Chem.*, 54, 1976, p. 1.

(3) C. A. Kruissink, G. M. van der Want et A. J. Staverman, *J. Polym. Sc.*, 30, 1958, p. 67; P. H. Hermans, D. Heikens et P. F. van Velden, *J. Polym. Sc.*, 30, 1958, p. 81; D. Heikens et P. H. Hermans, *J. Polym. Sc.*, 44, 1960, p. 429.

(4) R. Panaris et G. Pallas, *Polymer Letters*, 8, 1970, p. 441.

(5) W. Griehl, *Faserforschung und Textiltechnik*, 7, 1956, p. 207.

(6) A. Matthes, *Makromol. Chem.*, 5, 1951, p. 197; A. Matthes, *Makromol. Chem.*, 13, 1954, p. 90; C. A. Kruissink, G. M. van der Want et A. J. Staverman, *J. Polym. Sc.*, 30, 1958, p. 67.

G. F. :
ATO Chimie,
Centre de recherches d'Orsay,
Zone industrielle,
avenue des Tropiques,
B.P. n° 25,
91402 *Orsay Cedex;*

H. S. :
Laboratoire de Physicochimie
structurale et macromoléculaire
associé au C.N.R.S.,
E.S.P.C.I.,
10, *rue Vauquelin,*
75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Formation de phases nouvelles dans le système* GeO_2-V_2O_3-VO_2.

Note (*) de **Bernard Cros, Hildegard Kerner-Czeskleba, Alain Caramel** et **Gilbert Tourné**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude en fonction de la pression d'oxygène du système GeO_2-V_2O_3-VO_2 a permis d'obtenir à 900°C des composés définis de formule $V_2^{3+} V_{m-1}^{4+} GeO_{2m+3}$ (m = 1 à 3). La comparaison des pressions d'oxygène limites inférieures d'existence des composés nouveaux V_3GeO_7 et V_4GeO_9 à celles des oxydes V_nO_{2n-1} possédant le même rapport V^{4+}/V^{3+} montre que l'ion Ge^{4+} stabilise le degré d'oxydation + 4 du vanadium.

The investigation at 900°C *of the* GeO_2-V_2O_3-VO_2 *system as a function of the oxygen partial pressure shows definite compounds with the* $V_2^{3+} V_{m-1}^{4+} GeO_{2m+3}$ *formula* (m = 1 *to* 3). *The lower limits of the oxygen partial pressures at which the new compounds* V_3GeO_7 *and* V_4GeO_9 *exist, are compared with those of the vanadium oxides having the same* V^{4+}/V^{3+} *ratio:* Ge^{4+} *ion stabilizes vanadium in the oxidation state* + 4.

L'étude des systèmes vanadium-métal-oxygène grâce à la technique de traitement thermique sous atmosphère contrôlée met en évidence le rôle de la pression d'oxygène dans la formation et la stabilité des phases contenant le vanadium aux degrés d'oxydation +3 et +4 ([1]).

Ce travail est poursuivi par l'étude des équilibres de phases dans les systèmes faisant intervenir un oxyde d'élément *p* stable dans les conditions thermodynamiques d'existence des oxydes V_nO_{2n-1} et en particulier dans le système GeO_2-V_2O_3-VO_2.

TRAVAUX ANTÉRIEURS. — Peu de travaux ont été consacrés au système Ge-V-O. Dans le pseudo-binaire V_2O_3-GeO_2, Bodiot ([2]) a observé la formation de 2 composés définis, V_4GeO_8 et V_2GeO_5 et une phase non stœchiométrique de même type structural que V_2GeO_5 apparaissant au-dessus de 1 140°C. Ces phases sont obtenues par traitement thermique des échantillons dans des ampoules de silice scellées sous vide.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES. — Les techniques expérimentales font appel essentiellement à des traitements thermiques sous de très faibles pressions d'oxygène obtenues par mélange contrôlé de CO_2 et H_2. Ces méthodes, ainsi que celles des analyses chimiques et radiocristallographiques ont été décrites antérieurement [([3]), ([4])].

Les produits de départ sont des mélanges d'oxydes V_2O_3 et GeO_2. L'oxyde de germanium est un produit « Merck » pour analyses; il est préalablement calciné à l'air.

Les échantillons sont frittés plusieurs jours à 900°C. Une température plus élevée entraîne une réduction de GeO_2 par l'atmosphère avant sa combinaison ou lorsqu'il est excédentaire. Cette réduction apparaît dès 10^{-10} atm à 1 000°C.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Sur le binaire V_2O_3-GeO_2, le composé défini V_2GeO_5 signalé par Bodiot ([2]) a été obtenu; V_4GeO_8 n'apparaît pas dans les conditions thermodynamiques de cette étude.

Dans le ternaire V_2O_3-VO_2-GeO_2, deux composés définis nouveaux de formule V_3GeO_7 et V_4GeO_9 se forment. Aucune phase non stœchiométrique n'a été observée, en particulier, aucun écart à la stœchiométrie dû à la substitution $Ge^{4+} \leftrightarrow V^{4+}$ n'est décelé dans les oxydes V_nO_{2n-1}. Les lignes isobares convergent toujours vers la composition stœchiométrique aux erreurs d'analyse près.

V_2GeO_5 se forme à 900°C sous des pressions d'oxygène inférieures à $10^{-12,10}$ atm. V_3GeO_7 est obtenu sous des pressions comprises entre $10^{-10,40}$ et $10^{-12,60}$ atm. Le domaine dans lequel V_4GeO_9 est observé est peu différent de celui de V_4O_7 ($9,50 < -\log(pO_2 atm) < 10,40$). Ces composés, après avoir été formés à 900°C, restent stables à des températures plus élevées. Ainsi V_2GeO_5 existe à 1 000°C sous des atmosphères qui réduisent GeO_2 (de l'ordre de 10^{-12} atm). Les pressions d'équilibre pour les domaines triphasés GeO_2-V_3GeO_7-V_4GeO_9 et V_3GeO_7-V_4GeO_9-V_3O_5 sont très voisines de $10^{-10,4}$ atm. Il n'a pas été expérimentalement possible de les distinguer.

TABLEAU

Données du diffractogramme de poudre de V_3GeO_7

h k l	d_{obs}	d_{calc}	I_{rel}	*h k l*	d_{obs}	d_{calc}	I_{rel}
1 1 $\bar{1}$	3,55	3,56	70	2 $\bar{2}$ 1	2,489	2,484	70
1 1 1	3,39	3,39	40	2 0 $\bar{3}$	2,364	2,365	40
1 $\bar{2}$ 0	3,36	3,37	100	0 3 $\bar{2}$	2,122	2,124	20
0 2 2	2,868	2,869	50	0 2 $\bar{3}$	2,089	2,088	20
1 0 $\bar{4}$	2,857	2,864	50	1 2 $\bar{4}$	2,039	2,039	40
2 0 0	2,673	2,679	30	2 $\bar{3}$ 3	1,865	1,867	20
1 0 4	2,648	2,651	30				

Le diagramme de diffraction X de V_3GeO_7 peut être indexé dans le système triclinique par analogie avec ceux de V_4O_7 et Ti_4O_7 ; la mesure de densité confirme la valeur du volume de la maille de V_3GeO_7 plus élevée que pour V_4O_7 et Ti_4O_7 (442 et 465 Å³ respectivement) :

$$a = 5{,}72(1)\,\text{Å}, \quad b = 7{,}04(1)\,\text{Å}, \quad c = 12{,}88(4)\,\text{Å},$$
$$\alpha = 91{,}9(2)^\circ, \quad \beta = 94{,}1(1)^\circ, \quad \gamma = 109{,}7(1)^\circ,$$
$$Z = 4, \quad V = 485\,\text{Å}^3,$$
$$d_{calc} = 4{,}62, \quad d_{mes} = 4{,}66.$$

Le tableau rassemble les raies caractéristiques du diagramme de poudre de V_3GeO_7.

Le diagramme de diffraction X de V_2GeO_5 est en bon accord avec celui que Bodiot a obtenu et indexé dans le système triclinique. Le composé V_4GeO_9 ne paraît pas être isotype de V_5O_9.

DISCUSSION. — On peut considérer que les oxydes V_2GeO_5, V_3GeO_7 et V_4GeO_9 se forment par substitution d'un ion Ge^{4+} à un ion V^{4+} dans chaque motif du réseau des oxydes $V_2^{3+}V_m^{4+}O_{2m+3}$, soit V_nO_{2n-1}, et écrire leur formule $V_2^{3+}V_{m-1}^{4+}GeO_{2m+3}$ ou $V_{n-1}GeO_{2n-1}$.

Bien que dans V_2GeO_5, V_3GeO_7 et V_4GeO_9 le rapport V^{4+}/V^{3+} soit le même que dans V_2O_3, V_3O_5 et V_4O_7 respectivement, les domaines de pressions d'oxygène d'existence de V_2GeO_5, V_3GeO_7 et V_4GeO_9 sont décalés vers les basses pressions par rapport à ceux de V_2O_3, V_3O_5 et V_4O_7 (d'après cette étude, ces oxydes ont pour limite supérieure d'existence à 900°C respectivement $10^{-11,8}$, $10^{-10,3}$ et $10^{-9,5}$atm d'oxygène). La présence de Ge^{4+} stabilise le degré d'oxydation +4 du vanadium.

Les composés $V_{n-1}GeO_{2n-1}$ pour lesquels n est supérieur à 5 n'ont pas été observés. Leur domaine de stabilité thermodynamique serait très faible.

Un seul composé défini, V_2GeO_5, est obtenu sur le pseudo-binaire GeO_2-V_2O_3. Le second composé observé par Bodiot pourrait être V_3GeO_7 et non « V_4GeO_8 ». En effet, cette étude montre que, bien qu'il contienne une proportion importante de vanadium +4 ($[V^{4+}]/[V^{3+}] = 0,5$), V_3GeO_7 coexiste avec V_2O_3 (de $10^{-12,6}$ à $10^{-11,8}$ atm à 900°C) et avec V_2GeO_5 (de $10^{-12,6}$ à $10^{-12,1}$ atm à 900°C). La pression limite inférieure d'existence de V_3GeO_7 déterminée à 900°C, soit $10^{-12,6}$ atm, pourrait expliquer sa formation en présence de V_2O_3 et V_2GeO_5 après un traitement thermique en tube de silice scellé sous un vide élevé.

CONCLUSION. — La nette différence entre les rayons ioniques de V^{4+} et Ge^{4+} ne favorise pas la formation de solutions solides de substitution de types V_nO_{2n-1} comme dans le système TiO_2-V_2O_3-VO_2 où elles existent en toute proportion (5). L'aptitude de l'ion Ge^{4+} à la coordination 6 permet cependant la formation de composés définis de types V_nO_{2n-1}.

Les oxydes de vanadium se caractérisent par la formation de liaisons métal-métal courtes qui expliquent la compacité de leur réseau et leur densité relativement élevée. La substitution $Ge^{4+} \leftrightarrow V^{4+}$ entraîne une rupture partielle de ces liaisons métal-métal, d'où une diminution de la densité de V_3GeO_7 par rapport à celle de V_4O_7. Une augmentation de paramètres de même origine a été observée avec la substitution $Ti^{4+} \leftrightarrow V^{4+}$ dans les phases V_nO_{2n-1} (5).

(*) Séance du 7 février 1977.

(1) B. CROS, *Thèse*, Montpellier, 1976.
(2) D. BODIOT, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 395.
(3) B. CROS et G. TOURNÉ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 1085.
(4) B. CROS et G. TOURNÉ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 2004.
(5) B. CROS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 1665.

Laboratoire de Chimie des Solides,
Université des Sciences
et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des conditions d'accès aux* 1-*H-thiéno* [3.2-*f*] *pyrrolo* [1.2-*a*] *diazépines*-1.4. Note (*) de **Sylvain Rault**, **Michel Cugnon de Sevricourt** et **Max Robba**, présentée par M. Georges Champetier.

La synthèse des dérivés d'un nouvel hétérocycle, la 1 H-thiéno [3.2-*f*] pyrrolo [1.2-*d*] diazépine-1.4 est réalisée par une mise en œuvre de l'amino-2 cyano-3 thiophène et par l'intermédiaire de l'amino-méthyl-3 N-pyrrolyl-2 thiophène.

The synthesis of derivatives of a new heterocycle: the 1 *H-thieno* [3,2-*f*] *pyrrolo* [1,2-*a*]-1,4 *diazepine was made using* 2-*amino thiophene*-3 *nitrile and by the intermediary of* 3-*aminomethyl*-2-*N-pyrrolyl-thiophene*.

La synthèse et l'étude physicochimique des dérivés d'un nouvel hétérocycle la 1 H-thiéno [3.2-*f*] pyrrolo [1.2-*a*] diazépine-1.4 **1** ont été entreprises dans le cadre d'une étude générale de structures analogues à l'anthramycine ([1]) et à visée antinéoplasique. Contrairement aux pyrrolobenzodiazépines [([2]),([7])], les thiéno pyrrolodiazépines n'ont fait l'objet d'aucun travail à ce jour. L'adaptation aux N-pyrrolyl-2 thiophènes des réactions

TABLEAU I

N°	F ou É (°C)	Spectres infrarouges (cm^{-1})	Spectres de RMN ($\delta.10^{-6}$) H 4	H 5	CH_2	NH	Autres protons
3.....	$É_4$ 150	ν (C≡N) = 2 215	7,36	7,51	–	–	H pyrrole : 6,40 et 7,30
4.....	$É_4$ 160	ν (NH_2) = 3 370	7,08	7,30	3,53	2,5	H pyrrole : 6,20 et 6,96
5.....	F 70	ν (C=O) = 1 635	6,95	7,35	4,15	8,4	CH : 8,05. H pyrrole : 6,25 et 7,0
6.....	F 105	ν (C=O) = 1 635	6,98	7,30	4,12	8,30	CH_3 : 1,83
7.....	F 85	ν (C=O) = 1 630	6,96	7,33	4,13	8,20	C_2H_5 : 1,01 et 2,11
8.....	F 100	ν (C=O) = 1 640	7,01	7,30	4,35	9,0	C_6H_5 : 7,50 et 7,86
9.....	F 140	ν (C=O) = 1 625	7,03	7,36	4,38	8,90	C_6H_4 : 7,21 et 7,78. CH_3 : 2,38
10....	F 118	ν (C=O) = 1 620	6,96	7,28	4,28	8,90	C_4H_3S : 7,0 et 7,7

TABLEAU II

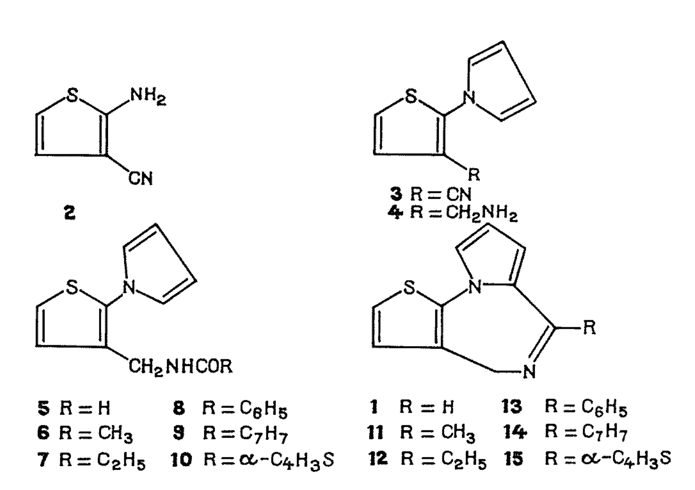
N°	F ou É (°C)	Spectres infrarouges (cm^{-1})	Spectres de RMN ($\delta.10^{-6}$) CH_2	H 4	H 5	H 6	H 9	H 10	Autres protons
1.....	$É_{0,1}$ 205	ν (C=N) = 1 625	4,51	6,71	6,41	7,4	7,23	6,96	H 3 : 8,20
11....	$É_{0,1}$ 210	ν (C=N) = 1 615	4,35	6,8	6,39	7,36	7,26	7,00	CH_3 : 2,26
12....	$É_{0,1}$ 200	ν (C=N) = 1 615	4,33	6,81	6,33	7,35	7,25	7,00	C_2H_5 : 1,01 et 2,5
13....	$É_{0,1}$ 215	ν (C=N) = 1 595	4,38	6,46	6,46	7,38	7,35	7,10	C_6H_5 : 7,38
14....	$É_{0,1}$ 200	ν (C=N) = 1 595	4,53	6,46	6,46	7,30	7,53	7,10	C_6H_4 : 7,30. CH_3 : 2,36
15....	F 120	ν (C=N) = 1 560	4,48	6,83	6,45	7,35	7,36	7,08	C_4H_3S : 7,40

Les dérivés **5** à **10** sont purifiés par cristallisation dans l'éther éthylique. La constante de couplage JCH_2/NH dans les dérivés **5** à **10** est égale à 5,80 Hz.

de cyclisation des aryl-1 pyrroles [(8), (10)] a permis de réaliser la synthèse de dérivés de substitution de la thiénopyrrolodiazépine **1**.

La matière première mise en œuvre est l'amino-2 cyano-3 thiophène **2** qui est accessible par la méthode de Gewald (11). La réaction du diméthoxy-2.5 tétrahydrofuranne sur l'aminonitrile, selon la méthode de Clauson-Kaas et Tyle [(12), (13)] permet d'accéder au N-(cyano-3 thiényl-2) pyrrole **3**.

Tableau III



Par réduction du groupement nitrile de ce dernier au moyen de l'hydrure de lithium aluminium, on aboutit à l'aminométhyl thiophène **4**, intermédiaire qui se prêtera aux réactions de cyclisation après acylation. Celle-ci est effectuée avec l'acide formique, avec l'anhydride acétique ou avec des chlorures d'acides dans la pyridine (dérivés **5** à **10**).

L'hétérocycle fondamental, la thiénopyrrolodiazépine **1**, est obtenu par cyclisation intramoléculaire du dérivé formamidé **5** par chauffage dans l'oxychlorure de phosphore. La synthèse des hétérocycles substitués en 3, **11** à **15**, par des groupements aliphatiques ou aromatiques est facilement réalisable dans des conditions analogues à partir des intermédiaires **6** à **10**. Le caractère basique du cycle diazépinique autorise la formation de sels (oxalates, picrates) et de dérivés ammonium quaternaire (iodométhylates).

L'analyse des spectres de RMN des intermédiaires **5** à **10** permet de faire la distinction entre les protons thiophéniques et pyrroliques et d'observer une constante de couplage entre les groupements méthylène et NH. Dans le cas des thiénopyrrolodiazépines **1** et **11** à **15** l'analyse des spectres de RMN est également réalisable au premier ordre.

Les spectres infrarouges ont été effectués dans le nujol et les spectres de RMN dans le DMSO-*d* 6. Les résultats analytiques sont en accord avec les pourcentages théoriques et les détails expérimentaux seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 7 mars 1977.

([1]) W. LEIMGRUBER, A. D. BATCHO et F. SCHENKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5793.
([2]) E. E. GARCIA, J. G. RILEY et R. I. FRYER, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 1359.
([3]) J. B. HESTER, A. D. RUDZIK et W. VELDKAMP, *J. Med. Chem.*, 13, 1970, p. 827.
([4]) G. W. H. CHEESEMAN et M. RAFIQ, *J. Chem. Soc.*, (C), 1971, p. 2732.
([5]) G. DE MARTINO, R. GIULIANO, S. MASSA, G. C. PORRETTA, M. ARTICO, E. DOLFINI et L. MORASCA, *Il Farmaco*, 27, 1972, p. 971.
([6]) P. KNOWLES et K. R. H. WOOLRIDGE, *J. Chem. Soc. Perkin trans*, I, 1972, p. 975.
([7]) H. KATO, E. KOSHINAKA, Y. ARATA et M. HANAOKA, *J. Pharm. Jap.*, 94, 1974, p. 1566.
([8]) A. D. JOSEY et E. L. JENNER, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 2466.
([9]) G. W. H. CHEESEMAN et B. TUCK, *J. Chem. Soc.*, (C), 1966, p. 852.
([10]) M. ARTICO et S. VOMERO, *Ann. Chim.*, 59, 1969, p. 81.
([11]) K. GEWALD, *Chem. Ber.*, 98, 1972, p. 3571.
([12]) N. CLAUSON-KAAS et Z. TYLE, *Acta Chem. Scand.*, 6, 1952, p. 667.
([13]) N. ELMING et N. CLAUSON-KAAS, *Acta Chem. Scand.*, 6, 1952, p. 867.

Laboratoire de Pharmacie chimique,
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques,
1, *rue Vaubénard,*
14032 *Caen Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydrolyse et la dimérisation de dialkylamino α-alkylidène lactones.* Note (*) de **Jacqueline Ficini, Jean-Pierre Genêt, Jean d'Angelo, Samir Falou, Guy Évrard** et **François Durant** présentée par M. Henri Normant.

Les dialkylamino α-alkylidènes penténolides obtenus par réaction des ynamines avec les lactones d'énol à 5 chaînons se dimérisent en milieu acide alors qu'ils conduisent par contre, en milieu basique, aux hydroxy α-alkylidènes lactones correspondantes. La remarquable régiosélectivité de la dimérisation correspond à une alkylation exclusivement en γ qui conduit aux dimères, dont la structure stérique a été déterminée par rayons X. Ces dimères donnent les monomères, par chauffage en milieu basique. Le passage facile du monomère au dimère et *vice-versa* est rationnalisée en termes de réactions de Michaël et de rétro-Michaël.

The dialkylamino α-alkylidene pentenolides obtained by reaction of ynamines with five membered enol-lactones undergo a dimerization in acidic medium whereas they lead to the corresponding hydroxy α-alkylidene lactones in basic medium. The high regioselectivity of the dimerization is the result of an exclusive γ alkylation which leads to the dimers, the steric structure of which is determined by X-ray analysis. The dimers give the monomers by heating in a basic solution. The facile route between the monomer and the dimer and vice-versa *is rationalized in terms of Michaël and retro-Michaël reactions.*

Les lactones de type **1**, qui possèdent l'enchaînement d'α méthylène lactones, dérivés qui ont reçu ces dernières années une attention considérable à cause de leurs propriétés anticancéreuses ([1]), sont aisément accessibles à partir des ynamines ([2]).

1

a) R = H, R' = Me
b) R = Me, R' = Et

2

a) R = H
b) R = Me

Les lactones **1** constituent d'excellents précurseurs de dicétones 1-4 (**1** → **3**) par hydrolyse acide à chaud ([3 a, b, c]) et nous montrons dans cet article que leur hydrolyse acide à température ambiante conduit, par contre, à une dimérisation imprévue (**1** → **4**), tandis que l'hydrolyse basique engendre, quant à elle, les hydroxyalkylidènes lactones **2**, normalement attendues.

3

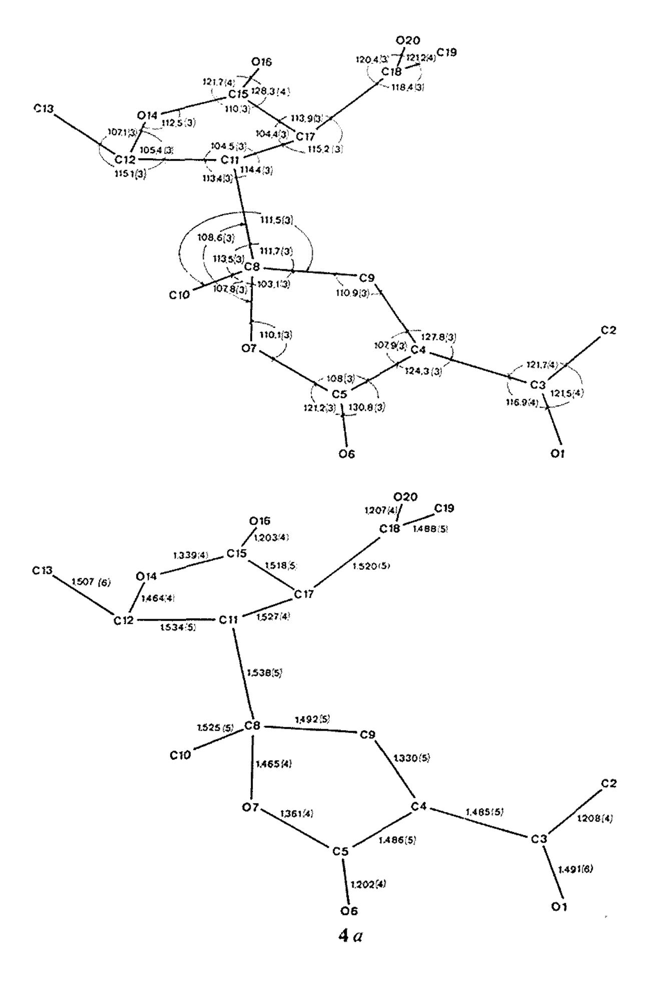
4

a) R = H ; b) R = Me

L'étude porte sur les énamino-lactones **1** *b* ([3 a, c]) [F 60°; Rdt 70 %] et **1** *a* ([3 c]) [F 112°; 70 %] obtenues à partir de l'angelicalactone par réaction avec le N,N diéthylamino-

propyne et avec le N,N diméthylamino-1, méthylthio-1 éthylène ([4]) (addition d'une solution d'α-angelicalactone dans l'acétonitrile, au N,S acétal de cétène, en refroidissant par un bain glacé).

L'hydrolyse des énamines **1** par une solution normale d'acide chlorhydrique est conduite, à 20°, pendant 16 h. Elle engendre les dimères de type **4** avec des rendements de 80 à 90 %. Les dimères se présentent sous forme de dérivés cristallisés très insolubles. Ils sont constitués



4 *a*

dans chaque série par plusieurs stéréoisomères interconvertibles qui ont des points de fusion et des spectres de RMN différents mais des spectres IR, UV, présentant des bandes caractéristiques analogues (IR : 1 770, 1 760, 1 720, 1 710, 1 630, 1 610 cm^{-1}; UV 230 et 320 nm). Les spectres de RMN des isomères à plus haut point de fusion **4** *a* [F 177-180° (Büchi); F 216° (instantané : Köfler] et **4** *b* [F 182-185° (Büchi); F 210° (instantané : Köfler)] sont très voisins. On trouve, en particulier, dans les deux cas, que les déplacements chimiques δ ([5]) des signaux attribuables à l'hydrogène vinylique et à l'hydrogène en α des carbonyles cétoniques et lactoniques sont respectivement à 8,25 (s) et 4 (d), ceux

attribuables aux hydrogènes tertiaires sont à 4,6 pour l'hydrogène en α de l'oxygène et 3,2 (d de d) pour l'hydrogène en β de cet oxygène alors que les méthyles en α de l'oxygène lactonique se trouvent à 1,6 (s) pour le méthyle tertiaire et 1,45 (d) pour le méthyle secondaire.

La structure stérique des isomères **4** *a* (F 216°) et **4** *b* (F 210°) a été déterminée par une analyse aux rayons X qui montre qu'il s'agit, dans les deux cas, de l'isomère dans lequel tous les substituants du cycle lactonique saturé sont *trans*.

5 a) A=O ; b) A=$\overset{\oplus}{N}Et_2$ **6** **7**

Les groupes spatiaux des deux composés recristallisés dans l'acétone ont été déterminés à partir de diagrammes d'oscillation et de Weissenberg. Les paramètres des mailles cristallines et les intensités des faisceaux diffractés ont été mesurés au moyen d'un diffractomètre automatique à quatre cercles « Nonius CAD-4 ».

4 *a* (R = H)

a = 9,270 (5) Å, b = 11,666 (5), c = 7,792 (5)
α = 106,87 (5)°, β = 92,02 (5), γ = 119,88 (5)
Groupe spatial $p\bar{1}$, Z = 2

4 *b* (R = M *e*)

a = 9,821 (5) Å, b = 11,483 (5), c = 7,904 (5)
α = 103,41 (5)°, β = 103,72 (5), γ = 105,90 (5)
Groupe spatial $p\bar{1}$, Z = 2

Dans les deux cas, les corrections de Lorentz et de polarisation ont été appliquées. Vu la taille et la composition des cristaux, aucune correction pour l'absorption n'a été effectuée. Les deux structures ont été résolues par application des méthodes directes [6] et affinées par la méthode des moindres carrés [7]. Après l'affinement des positions atomiques, des coefficients d'agitation thermique isotropes, il a été possible de localiser la plupart des atomes d'hydrogène sur séries de différence de Fourier. L'indice R final vaut 0,045 pour les 2 244 réflexions observées du composé **4** *a* et 0,046 pour les 2 507 réflexions observées du composé **4** *b*.

Les distances interatomiques (Å) et les angles de valence (°) sont équivalents, aux écarts-type près, dans les deux composés. Ils sont repris sur les schémas (page précédente) pour le composé **4** *a*.

L'hydrolyse basique des énamines **1** (solution hydro-alcoolique de soude à 10 %, reflux, 1 h) engendre, quant à elle, après acidification, avec des rendements de 70 % les acyl-lactones **2** *a* [F 60°, Litt [8] : F 63°] et **2** *b* [E_5 50-60°; infrarouge (film) : 3 400-3 200, 1 780, 1 720, 1 650 cm^{-1}; RMN (CCl_4) : 1,20 (*t*, 3H), 5,70 (*m*, 1H)]. Comme les énamino-

lactones **1**, les acyl-lactones **2** se dimérisent en **4**, mais en milieu neutre (solution hydro-alcoolique, 80°; 10 mn) et non en milieu acide (solution N d'acide chlorhydrique, 20°, 16 h).

La formation des dimères **4** peut être interprétée en admettant une réaction de Michaël entre les lactones **1** ou **2** et les lactones conjuguées de type **5** se formant *in situ*. Le processus de dimérisation n'est pas inconnu dans la chimie des lactones d'énol à 5 chaînons ([9]). Il est facilité, ici, par la présence du groupe acyle, comme est facilitée la réaction de rétro-Michaël engendrant les lactones **2** ([10]) à partir de **4**. C'est ainsi, par exemple, que le dimère **4** *b* donne avec 90 % de rendement (solution de soude à 10 %, 80°, puis acidification) l'acyl-lactone **2** *b*. L'aisance avec laquelle se produit le passage du dimère au monomère et la réaction inverse explique que le dérivé correspondant à **4** *a* ait été, à tort, décrit par Knorr à la fin du siècle dernier ([8 a]) comme ayant la structure d'un monomère de type **6** (R = H)

Il faut également souligner que les dimères **4** obtenus correspondent à l'alkylation de la position γ des systèmes conjugués **1** ou **2** plutôt que la position α qui aurait engendré le dimère **7**.

Il est probable que la régiosélectivité observée soit due à un contrôle thermodynamique de la réaction, la stabilité des composés d'addition **4** devant être plus grande que celle de **7**. Les recherches se poursuivent pour étudier la généralité de cette remarquable régiosélectivité.

(*) Séance du 31 janvier 1977.

([1]) Pour une revue sur les α méthylène-lactones, *voir* P. A. Grieco, *Synthesis*, 67, 1975.

([2]) Pour une revue récente, *voir* J. Ficini, *Tetrahedron*, 32, 1976, p. 1449.

([3]) (*a*) J. Ficini et J. P. Genet, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 1565; (*b*) J. Ficini, J. D'Angelo, J. P. Genet et J. Noire, *ibid.*, 1971, p. 1568; (*c*) J. P. Genet, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1972; (*d*) A. Dureault, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1973; (*e*) S. Falou, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1976.

([4]) Préparé selon : R. Gompper et W. Elser, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 1971.

([5]) $\delta(CD_3COCD_3)$ en parties par million, référence interne TMS, Appareil « Bruker » : 90 MHz M. Lallemand, École normale supérieure, Paris, nous a aidé pour cette détermination.

([6]) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, A 27, 1971, p. 368.

([7]) Y. Okaya et G. Frenz, *S.D.P.* (*Nonius*) *System for use on P.D.P.*, 11 *Series of Computers*, Molecular Structure Corp., P.O., Box DF, College Station, Texas, 1975.

([8]) (*a*) L. Knorr et W. A. Caspari, *Ann. Chem.*, 303, 1898, p. 133; (*b*) W. Borsche et A. Fels, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 39, 1906, p. 1809; (*c*) W. Wolfers, V. Kraatz et F. Korte, *Chem. Ber.*, 106, 1973, p. 874.

([9]) R. Lukes et K. Zyhora, *Collect. Czech. Chem. Comm.*, 19, 1954, p. 1205; R. Filler et E. J. Piasek, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 3400; G. M. Klein, J. P. Heotis et J. Meinwald, *ibid.*, 33, 1968, p. 1105.

([10]) Les lactones **2** sont plus stables que les lactones conjuguées **5** *a*, dans cette série où la position en β des carbonyles cétoniques et lactoniques n'est pas substituée; par contre, les lactones α-β éthyléniques sont plus stables que leurs isomères β-γ lorsque la position en β est substituée : *voir* par exemple R. N. Lacey, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 822.

J. F., J.-P. G., J. d'A. et S. F. :
Laboratoire de Chimie organique de synthèse,
Équipe de Recherche associée au C.N.R.S.,
8, rue Cuvier,
75005 Paris;

G. É. et F. D. :
Groupe de Chimie physique,
Faculté universitaire de Namur,
61, rue de Bruxelles,
B-5000 Namur,
Belgique.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de la structure superficielle des gels de silice à partir de l'analyse des spectres diélectriques et infrarouges.* Note (*) de **Léon Gengembre, Jean-Claude Carru, Alain Chapoton** et **Bernard Vandorpe**, présentée par M. Georges Champetier.

La polarisation diélectrique observée en haute fréquence (1 MHz-4 GHz) avec les gels de silice est proportionnelle au nombre d'hydroxyles des différents échantillons. Des informations complémentaires sont obtenues à partir de l'analyse des spectres infrarouges. Les corrélations entre ces deux techniques permettent de préciser l'influence de la structure du gel sur les propriétés des silanols.

The authors show that the dielectric polarization observed at high frequency (1 MHz-4 GHz) *with silica gels is proportional to the number of hydroxyls of various samples. Further information is obtained from the analysis of infrared spectra. Correlations between these two techniques allow the determination of the influence of the gel structure on the properties of silanol groups.*

Jusqu'ici, en spectrométrie hertzienne, quelques informations sur les hydroxyles des gels de silice ont été obtenues indirectement à partir de l'étude des interactions « molécules adsorbées polaires-surface du gel » ([1]). Dans cette Note, nous précisons le comportement des hydroxyles à la surface des gels de silice en effectuant une étude corrélative de leurs propriétés diélectriques et infrarouges sur des échantillons ne renfermant pas de phase adsorbée polaire.

TABLEAU

Paramètres expérimentaux des échantillons

Supports	Échantillons	T (°C)	Nombre OH (10^{-3}/g)	ε'_s	ε'_{s_c}
Actigel	A	400	5,3	2,66	5,4
Actigel	D	600	2,24	2,47	4,2
Actigel	E	900	0,44	2,44	3,7
Sphérosil XOA 400	B	400	3,10	2,41	4,4
Sphérosil XOA 200	C	400	1,37	2,35	3,7

Trois supports (actigel, sphérosils XOA 200 et XOA 400) ont servi à l'élaboration des échantillons qui se différencient essentiellement par le nombre d'hydroxyles superficiels lié au traitement thermique subi. Ce nombre est évalué à l'aide de la perte de masse observée entre la température de traitement T et 1 000°C. Bien que ce procédé donne des résultats supérieurs à ceux déterminés par d'autres méthodes (infrarouge ou chimique) [([2]), ([3])] il constitue une approche simple de la détermination du nombre d'hydroxyles de chaque échantillon (tableau).

L'élaboration des échantillons s'effectue en plusieurs étapes. Les gels de silice sont débarrassés des ions parasites (inhérents au mode de préparation) par plusieurs lavages à l'eau distillée. Ils sont broyés et tamisés de manière à sélectionner des granules de diamètres compris entre 40 et 100 µm. Ils sont traités à la température T pendant 15 h sous courant d'azote sec et transférés en boîte sèche, où nous procédons à leur enrobage par de l'huile de paraffine. Celui-ci a pour but d'éviter toute hydratation et d'assurer un

tassement reproductible par gravité dans la cellule de mesure diélectrique. Un dégazage sous pression réduite (10^{-1} T) est nécessaire pour éliminer toute inclusion d'air. Les mêmes échantillons sont étudiés en spectrométrie diélectrique et infrarouge.

Les mesures diélectriques sont effectuées dans la gamme haute fréquence (1 MHz-4 GHz) à l'aide d'une seule cellule. Les spectres $\varepsilon'' = \Psi(f)$, relevés à 25°C, des différents échantillons A, B, C traités à 400°C sont reportés sur la figure 1 (courbes *a*, *b*, *c*). Nous y avons également représenté ceux de l'actigel D et E traité à 600 et 900°C (courbes *d*, *e*). Rappelons que, dans cette gamme de fréquence, l'enrobant ne présente aucune absorption diélectrique.

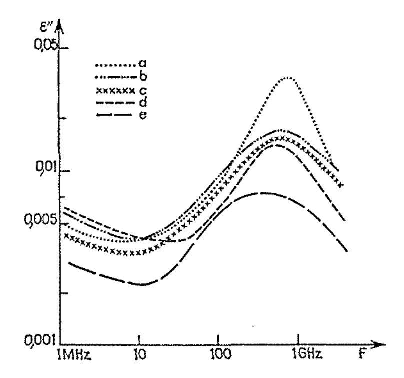


Fig. 1. — Spectres diélectriques $\varepsilon'' = \Psi(f)$ relevés à 25°C des échantillons : A (actigel), B (sphérosil XOA 400), C (sphérosil XOA 200) traités à 400°C (courbes *a*, *b*, *c*), D et E (actigel) traités respectivement à 600 et 900°C (courbes *d* et *e*).

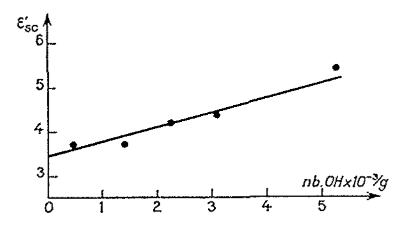


Fig. 2. — Variation de ε'_{s_c} en fonction du nombre d'hydroxyles.

Les spectres des actigels et sphérosils montrent tous un domaine d'absorption noté III, situé entre 100 MHz et 4 GHz, caractéristique de l'orientation des hydroxyles dans le champ électrique autour de l'axe Si—O ([4]). Ce domaine est fortement distribué et dans ces conditions, son amplitude apparente n'est pas significative. Aussi, en vue de chiffrer la contribution de tous les hydroxyles responsables de la polarisation observée, il est nécessaire de calculer la valeur $\Delta\varepsilon' = \varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty$, où ε'_s et ε'_∞ sont respectivement les parties réelles de la permittivité complexe en « amont » et en « aval » du domaine III. Les valeurs des paramètres ε'_s et ε'_∞ dépendent de la structure du gel de silice. Pour s'affranchir de ces difficultés, nous calculons, pour chaque échantillon, ε'_{s_c} au niveau du réseau de silice à partir de ε'_s en utilisant la relation de Looyenga ([5]). La valeur de ε'_{∞_c} ne peut être déterminée de la même façon puisque ε'_∞ n'est pas mesurable dans les conditions expérimentales; en première approximation, nous supposons que ε'_{∞_c} a la même valeur pour tous les

échantillons. Nous pouvons alors écrire $\varepsilon'_{s_c} = \Delta\varepsilon'_c + \text{Cte}$. Sur la figure 2 nous donnons la courbe ε'_{s_c} en fonction du nombre d'hydroxyles. Cette courbe est une droite dont l'ordonnée à l'origine vaut 3,5, valeur correspondant à la permittivité du réseau de silice sans hydroxyles. Cette valeur est en accord avec celle obtenue par un calcul théorique 3,6. Celui-ci est effectué à partir de la permittivité réelle du quartz et tient compte de la structure différente des matériaux. Dans ces conditions, la polarisation observée est directement proportionnelle au nombre d'hydroxyles présents dans les échantillons, ce qui indique une participation effective de tous les hydroxyles au mécanisme de relaxation.

Par ailleurs, la distribution du domaine, observée pour tous les échantillons, montre différents comportements des hydroxyles dans le champ électrique. L'augmentation

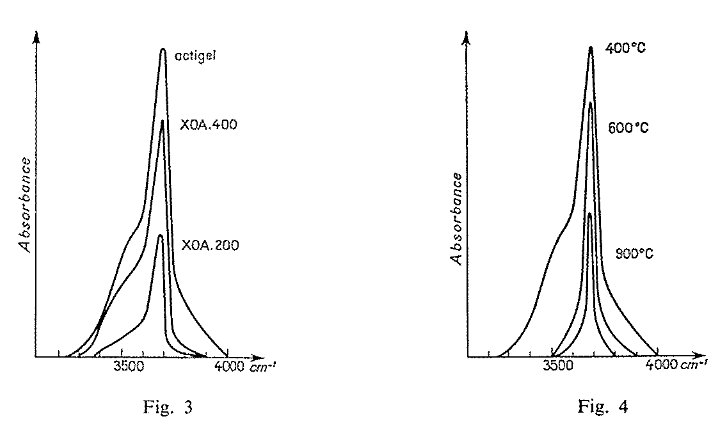


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Spectres infrarouges de l'actigel et des sphérosils traités à 400°C.

Fig. 4. — Spectres infrarouges de l'actigel traité à différentes températures.

de la distribution et la diminution de la fréquence critique du domaine III avec la température de traitement, notamment dans le cas de l'actigel, peuvent s'expliquer par la création de défauts de réseau responsables de champs superficiels très hétérogènes.

Pour préciser les propriétés de ces hydroxyles, nous avons effectué une étude en infrarouge. Le spectre est principalement exploré dans la zone 3 000-4 000 cm^{-1}. Nous avons reporté sur la figure 3 les spectres des échantillons actigel et sphérosil calcinés à 400°C et sur la figure 4, ceux de l'actigel calciné à 400, 600, 900°C. Tous les échantillons présentent dans la zone envisagée les bandes d'absorption caractéristiques de la vibration de la liaison O—H. Avec les échantillons traités à 400°C, nous distinguons en première approximation une raie d'intensité importante à 3 680 cm^{-1} et une raie d'intensité plus faible à 3 500 cm^{-1}. Ces deux absorptions sont attribuées respectivement à la vibration de la liaison O—H des hydroxyles isolés et à celle des hydroxyles en interaction par liaison hydrogène avec leurs voisins. Dans le cas de l'actigel (fig. 4), le traitement thermique entraîne la condensation des hydroxyles, liés entre eux par pont hydrogène, d'où la disparition de la raie à 3 500 cm^{-1} à la température de 600°C. A la surface, seuls subsistent des hydroxyles isolés, même à la température de 900°C ([6]).

Ainsi ces deux méthodes d'investigation, mettant en jeu des mécanismes différents (orientation dipolaire et vibration de liaison) permettent de préciser les propriétés des

hydroxyles à la surface des gels de silice et de déterminer l'influence de la structure du gel sur leur comportement. L'absorption diélectrique montre que la formation de défauts de réseau crée des champs superficiels très hétérogènes et perturbe l'orientation des hydroxyles autour de la liaison Si—O sans toutefois influencer la vibration de la liaison O—H, observée en infrarouge. La spectrométrie infrarouge indique que l'hydrogène d'un hydroxyle interagit avec un hydroxyle voisin lorsque le nombre est suffisant.

Ces deux techniques complémentaires, appliquées d'abord aux gels de silice, devraient permettre par la suite de préciser le phénomène de décationisation des tamis moléculaires qui crée des « hydroxyles » à partir de défauts de réseaux.

(*) Séance du 14 février 1977.

(1) L. Gengembre, J. Fontaine et B. Vandorpe, *Comptes rendus* 277, série C, 1973, p. 977.

(2) J. Erkelens et B. G. Linsen, *J. Colloïd. Inter. Sc.*, 29, n° 3, 1969, p. 464.

(3) V. M. Chertov, D. B. Dzhambaeva, A. S. Plachinda et I. E. Neimark, *Russ. J. of Phys. Chim.*, 40, n° 3, 1966, p. 282.

(4) J. Fontaine, *Thèse d'État*, Lille, 1971.

(5) H. Looyenga, *Physica*, 31, 1965, p. 401.

(6) Noller, Mayerbock et Zundel, *Surf. Sc.*, 33, 1972, p. 82.

L. G. et B. V. :
Laboratoire de Chimie minérale,
Bât. C_{11},
Université des Sciences
et Techniques de Lille,
B.P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq;*

J.-C. C. et A. C. :
Laboratoire
de Spectrométrie des Solides,
Bât. P_3,
Université des Sciences
et Techniques de Lille,
B.P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE PHYSIQUE. – *Sur les grandeurs thermodynamiques de la wüstite solide.* Note (*) de **Pierre Vallet**, présentée par M. Georges Champetier.

Les expressions de l'enthalpie molaire H_i et de l'entropie molaire S_i de la variété W_i de la wüstite solide (i = 1, 2 ou 3), de formule FeO_x, contiennent 2 termes dépendant de x et des fonctions complémentaires respectives h_i (T, P) et s_i (T, P) ne dépendant que de la température absolue T et de la pression totale P. La forme de ces fonctions est précisée pour les 3 variétés de wüstite, de part et d'autre de 1 184 K et sous 1 atm. Les diverses expressions de la capacité calorifique molaire sous pression constante C_{Pi} en sont déduites. Un point λ se manifeste pour chaque variété vers 1 038 K.

The expressions of molar enthalpy H_i *and molar entropy* S_i *for the variety* W_i *of solid wüstite* (i = 1, 2 *or* 3), FeO_x, *contain two terms which depend upon* x *and two respective complementary functions* h_i (T, P) et s_i (T, P) *only depending upon absolute temperature* T *and total pressure* P. *The forms of these functions are given for the three varieties of wüstite for* P = 1 atm, *under and over* T = 1,184 K. *The expression of molar heat capacity at constant pressure* C_{Pi} *of* W_i *is deduced. A* λ *point appears for every variety* W_i *about* T = 1,038 K.

1. Introduction. — Il a été montré [1] que l'enthalpie molaire H_i et l'entropie molaire S_i de la wüstite solide W_i, formulée FeO_x, sont données par les équations suivantes :

$$H_i = R \ln 10 \left(a_i \frac{x^2}{4} + c_i \frac{x}{2} \right) + h_i(T, P), \tag{1}$$

$$S_i = -R \ln 10 \left(b_i \frac{x^2}{4} + d_i \frac{x}{2} \right) + s_i(T, P) \tag{2}$$

dans lequelles a_i, b_i, c_i et d_i sont des coefficients constants caractérisant W_i et les fonctions h_i et s_i ne dépendent que de la température absolue T et de la pression totale P, égale ici à 1 atm. Dans nos calculs, R ln 10 vaut 4,575 678 cal.K^{-1}.mole^{-1}. Les intervalles de confiance sont donnés au seuil de probabilité usuel 0,05.

Le mode de détermination de h_i et s_i a été exposé [1]. Il utilise pour 1 mole d'oxygène, les variations d'enthalpie ΔH et d'entropie ΔS d'oxydation du fer supposé en équilibre avec W_i sous la pression partielle d'oxygène p'_0 et x ayant la valeur x_{0i} [2].

La capacité calorifique molaire sous pression constante C_{Pi} de W_i s'obtient en dérivant h_i par rapport à T.

2. Wüstite de haute température : T > 1 184 K. — Les constantes a_i, b_i, c_i et d_i ont été donnés pour les 3 wüstites [3]. Les calculs sont effectués avec ΔH = – 125 646 cal et ΔS = – 30,840 491 cal.K^{-1}, valeurs déterminées par C. Carel [4] à partir des résultats de H. F. Rizzo [5]. Elles permettent de calculer $l'_0 = \log p'_0$ et x_{0i} [2] à diverses valeurs de T puis h_i et s_i aux mêmes températures. On constate que h_i est une fonction du second degré de T :

$$h_i = A_i T^2 + B_i T + C_i. \tag{3}$$

En dérivant cette équation par rapport à T, on obtient C_{Pi} :

$$C_{Pi} = 2 A_i T + B_i. \tag{4}$$

On en déduit C_{Pi}/T qui, par intégration, donne l'expression de s_i :

(5) $$s_i = 2A_i T + \ln T + s'_i(P),$$

s'_i étant fonction de P seulement et constant pour P = 1 atm.

Le tableau I donne les coefficients des équations (3), (4) et (5), l'intervalle de confiance Δh_i de h_i donné par l'équation (3), s'_i et son intervalle de confiance $\Delta s'_i$ et l'intervalle de confiance Δs_i de s_i fourni par l'équation (5). On y trouve C_{Pi} en cal. K^{-1}. $mole^{-1}$ à 1 184 et 1 623 K, en accord avec les valeurs des tables (6).

TABLEAU I

	W_1	W_2	W_3
A_i	$-2,216\,450.10^{-4}$	$2,112\,554.10^{-4}$	$1,696\,970.10^{-4}$
B_i	13,340 135	12,382 100	12,577 042
C_i	60 903,6	− 12 719,1	− 43 841,0
Δh_i	± 2,3	± 2,7	± 2,3
s'_i	− 31,327	− 76,300	− 99,968
$\Delta s'_i$	± 0,109	± 0,052	± 0,025
Δs_i	± 0,410	± 0,200	± 0,095
C_{Pi} à 1 184 K	12,815	12,882	12,979
C_{Pi} à 1 623 K	12,621	13,068	13,128

3. WÜSTITE DE BASSE TEMPÉRATURE : 856,16 $\leqq$ T $\leqq$ 1 184 K. — Les coefficients a_i, b_i, c_i et d_i ont été donnés pour les 3 wüstites de basse température (7). Les calculs sont faits avec $\Delta H = -125\,080$ cal et $\Delta S = -30,396\,586$ cal. K^{-1}. L'équation de la frontière Fe α/W'_i :

(6) $$l'_0 = -34\,779,12\,T^{-1} - 6,225\,613 \ln T + 57,027\,643,$$

permet de calculer l'_0 puis x_{0i}, enfin h_i et s_i à diverses valeurs de T. On constate que pour chaque variété de wüstite W'_i, l'équation (3) s'applique d'abord dans l'intervalle

TABLEAU II

Températures comprises entre 856,16 *et* 1 038 K *environ*

	W'_1	W'_2	W'_3
A_i	0,014 552 38	0,014 533 33	0,014 647 62
B_i	− 11,937 029	− 11,885 200	− 11,953 314
C_i	− 2 987,2	6 760,2	− 18 923,6
Δh_i	± 1,8	± 2,1	± 2,0
s'_i	68,100	73,239	45,615
$\Delta s'_i$	± 0,027	± 0,026	± 0,020
Δs_i	± 0,082	± 0,079	± 0,062
T_{ri}	1 038,65 K	1 037,71 K	1 037,93 K
C_{Pri}	18,293	18,277	18,453
C_{Pi} à 856,16 K	12,981	13,001	13,128

856,16 < T < 1 038 K environ puis dans l'intervalle 1 038 < T < 1 184 K. Les équations (4) et (5) sont également dédoublées. Le phénomène est spécialement important pour C_{Pi} qui possède des variations ressemblant à celles du fer α de part et d'autre du point de Curie.

Les tableaux II et III donnent les mêmes renseignements que le tableau I. Le tableau II correspond au premier intervalle et le tableau III, au second. Dans le tableau II figure la température T_{ri} où C_{Pri} a la même valeur pour les 2 équations de type (4) : c'est la plus grande valeur de C_{Pi} mais ce n'est pas un maximum puisque les 2 droites définies par les 2 équations (4) s'y coupent en un point λ pour chaque W'_i.

TABLEAU III

Températures comprises entre 1 038 K *environ et* 1 184 K

	W'_1	W'_2	W'_3
A_i	− 0,018 971 43	− 0,018 628 57	− 0,018 485 71
B_i	57,702 40	56,939 771	56,827 057
C_i	− 39 156,0	− 28 948,0	− 54 617,1
Δh_i	± 2,0	± 3,3	± 4,5
s'_i	− 346,081	− 336,012	− 363,296
$\Delta s'_i$	± 0,042	± 0,038	± 0,017
Δs_i	± 0,118	± 0,108	± 0,048
C_{Pi} à 1 184 K	12,778	12,873	13,052

Remarque. — On évite le dédoublement précédent en remplaçant les équations (3), (4) et (5) respectivement par les suivantes :

(7) $$h_i = A_i T^3 + B_i T^2 + C_i T + D_i,$$

(8) $$C_{Pi} = 3 A_i T^2 + 2 B_i T + C_i,$$

(9) $$s_i = 1{,}5 A_i T^2 + 2 B_i T + C_i \ln T + s'_i(P).$$

Le tableau IV donne les coefficients de ces équations, s'_i et les mêmes intervalles de confiance que les tableaux précédents. L'équation (8) est représentée par une parabole dont le tracé

TABLEAU IV

	W'_1	W'_2	W'_3
A_i	− 7,360 373.10⁻⁵	− 7,436 830.10⁻⁵	− 7,408 858.10⁻⁵
B_i	0,226 700 24	0,229 025 12	0,228 330 49
C_i	− 215,314 19	− 217,632 81	− 216,924 29
D_i	61 859,6	72 399,0	46 472,9
Δh_i	± 20,0	± 21,1	± 24,2
s'_i	1 059,037	1 177,039	1 145,279
$\Delta s'_i$	± 0,040	± 0,041	± 0,024
Δs_i	± 0,159	± 0,168	± 0,096
T_{mi}	1 026,67 K	1 026,53 K	1 027,29 K
C_{Pmi}	17,432	17,470	17,636
C_{Pi} à 856,16 K	11,012	10,993	11,128
C_{Pi} à 1 184 K	11,966	11,938	12,178

est assez proche des 2 droites considérées ci-dessus. Le tableau IV donne les coordonnées T_{mi} et C_{Pmi} du maximum et les valeurs de C_{Pi} à 856,16 et 1 184 K. Cette représentation semble nettement inférieure à la précédente.

(*) Séance du 21 février 1977.

([1]) P. VALLET, C. CAREL et P. RACCAH, *Comptes rendus*, 258, 1965, p. 4028.

([2]) P. VALLET et P. RACCAH, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3679.

([3]) P. VALLET, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 291.

([4]) C. CAREL, Communication privée.

([5]) H. F. RIZZO, *Thermodynamics of the* Fe-O *System by Coulometric Titration in High Temperature Galvanic Cells* (unpublished *Ph. D. Thesis*, University of Utah, 1968).

([6]) O. KUBACHEWSKI et E. EVANS, *La Thermochimie en Métallurgie*, traduit par R. WINAND, Gauthier-Villars, Paris.

([7]) P. VALLET, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 239.

5, *rue Monticelli*,
75014 *Paris*.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Surfusion et existence de phases cristallines métastables du chloroforme, du 1-2-dichlorobenzène et du* o-*xylène*. Note (*) de **Jean-Pierre Dumas**, présentée par M. Jean Wyart.

On met en évidence une phase cristalline métastable pour le chloroforme, le 1-2 dichlorobenzène et le *o*-xylène pris sous des volumes de l'ordre du micron-cube. On donne leur température de fusion ainsi que l'enthalpie molaire de fusion.

The existence of metastable crystalline phases of chloroform, 1-2 *dichlorobenzene and* o-*xylene with volumes about a few cubic-micron is shown. Their melting temperature and corresponding molar enthalpy are given.*

A la pression atmosphérique, le chloroforme, le 1-2 dichlorobenzène et le *o*-xylène pris sous des volumes supérieurs ou égaux au mm^3 présentent jusque vers $-160°C$ une seule variété cristalline (notée cristal α) qui fond à T_{F_α} ($-63,6$; $-17,8$; $-26,9°C$ respectivement). Toutefois l'expérience montre [(1), (2)] qu'avec des volumes plus petits, un liquide maintenu en surfusion à une température beaucoup plus basse peut se transformer en une variété cristalline métastable (cristal β) qui fondra à une température T_{F_β} différente de T_{F_α}. Nous allons aussi montrer l'existence de phases cristallines métastables pour les corps précédemment cités.

Pour étudier la surfusion de ces substances, nous utilisons des volumes de l'ordre du millimètre cube et du micron-cube. Ces derniers sont obtenus en dispersant le liquide dans un support émulsionnant convenable (mélange de glycérol, sorbitol et laurylsulfate de Na).

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE. — Pour détecter le changement d'état, on mesure la quantité de chaleur qui l'accompagne par analyse enthalpique différentielle réalisée sur le calorimètre DSC 2 « Perkin Elmer ». Nous avons montré (3) comment au cours du refroidissement d'une émulsion, on pouvait, à partir du thermogramme obtenu (enregistrement de la puissance de compensation (4) dq/dt en fonction de la température) déterminer l'intervalle de température $[T_o, T_e]$ dans lequel ont lieu les transformations des gouttes ainsi que la température plus probable T^* où les changements d'état sont les plus nombreux. De plus il a été montré [(4), (5)] quelle est, au réchauffement, la forme du signal traduisant la fusion d'un corps pur, comment on peut déterminer la température de fusion et comment on doit délimiter le signal pour obtenir une aire proportionnelle à la quantité de chaleur totale adsorbée [avec ce type d'appareil la constante de proportionnalité k est indépendante de la température (4)]. Les refroidissements sont de 5°C/mn et les réchauffements de 2,5°C/mn.

RÉSULTATS. — Le chloroforme utilisé est un produit « Fluka » (puriss pour spectroscopie infrarouge) et les deux autres, des produits « Prolabo » (pour analyses).

Volumes de l'ordre du millimètre cube (*volume de la cellule de mesure*). — Pour les trois corps étudiés, nous obtenons un seul signal au refroidissement et un seul au réchauffement traduisant la fusion à une température T_{F_α} conforme à la littérature (6). Ainsi dans le cas de ces volumes, le seul cristal que l'on observe est le cristal α stable à pression atmosphérique. Le degré de surfusion moyen est de 25 à 30°C suivant les corps.

Volumes de l'ordre du micron-cube (*émulsions*). — Comme il a déjà été remarqué avec des corps dispersés différents mais utilisant le même support émulsionnant [(5), (7)], on se rend compte que les émulsions obtenues ne sont pas très stables. En effet, on constate

que si on conserve, à température ambiante, l'émulsion pendant une durée t', les gouttes grossissent passant d'un diamètre moyen < 1 μ pour $t' = 0$ à un diamètre moyen de l'ordre de 2 μ pour t' allant de 90 h (chloroforme) à 400 h (1-2 dichlorobenzène) pour ensuite se stabiliser.

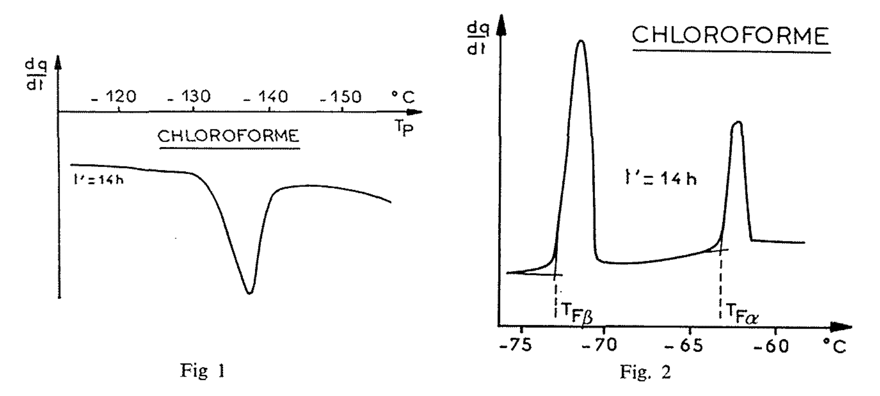


Fig 1 Fig. 2

Fig. 1. — Thermogramme obtenu au refroidissement d'une émulsion de chloroforme.
Fig. 2. — Thermogramme obtenu au réchauffement d'une émulsion de chloroforme.

Au cours d'un refroidissement continu, on constate que le thermogramme ne présente qu'un seul signal dont on donne un exemple sur la figure 1 (chloroforme, $t' = 14$ h) et dont on peut déduire T_o, T_e et T^*.

Comme il a déjà été signalé par l'étude d'autres produits organiques [(5), (7)], si on étudie une émulsion à différentes durées t' de conservation à température ambiante, on constate une déformation du signal, entraînant notamment une élévation de T^*, jusqu'à une certaine valeur de t' où cette élévation cesse. Celle-ci est simultanée avec le grossissement des gouttes déjà signalé et peut être expliquée par lui seul [(5), (7)]. Pour une durée t' suffisante on obtient les valeurs de T_o, T_e et T^* données dans le tableau.

TABLEAU

	REFROIDISSEMENT			RECHAUFFEMENT			
CORPS	T_o	T_e	T^*	$T_{F\alpha}$	$T_{F\beta}$	ℓ_α (6)	ℓ_β
Chloroforme	- 126,6	- 129,7	- 134,5	- 63,6 ± 0,3	- 73,2 ± 0,5	2,280	2,12 ± 0,07
1-2 dichlorobenzène	- 103,7	- 114,3	- 109,1	- 17,8 ± 0,6	- 22,7 ± 0,6	3,01	3,0 ± 0,1
o-xylène	- 102,0	- 141,4	- 123,4	- 26,9 ± 0,5	- 42,8 ± 0,5	3,25	1,6 ± 0,1_5

températures en °C , enthalpies en kcal/mole

Au réchauffement nous obtenons deux pics dont l'allure est celle de deux signaux représentant des transformations à deux températures fixes T_{F_β} et T_{F_α} comme le montre la figure 2 (chloroforme, $t' = 14$ h). Les aires correctement délimitées [(4), (5)] de ces pics seront notées S_β et S_α (exprimées en unités arbitraires u. a.).

On note tout d'abord que la température T_{F_α} correspond à celle trouvée avec des volumes de l'ordre du millimètre cube et connue dans la littérature ([6]). De plus, il sera montré ci-après que le rapport S_α/S_β peut varier pratiquement de zéro à l'infini, ce qui indique que le signal à T_{F_β} représente la fusion d'une phase métastable (cristal β) et non la transformation du cristal β en cristal α qui fondrait à T_{F_α} car ce rapport devrait être constant.

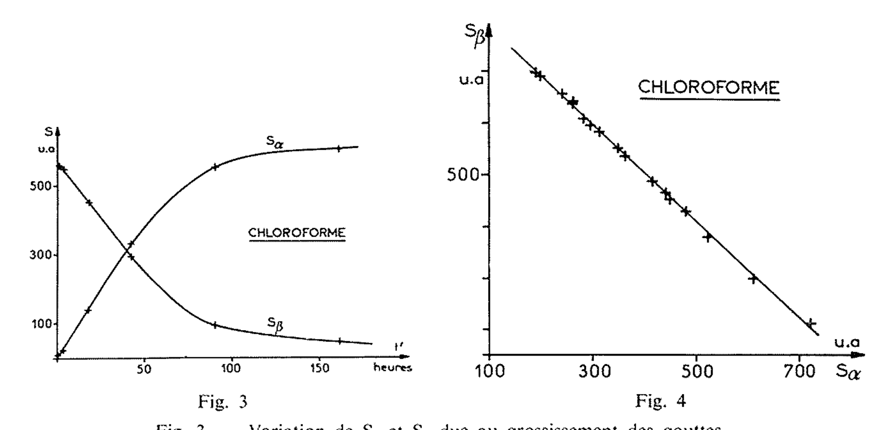


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Variation de S_α et S_β due au grossissement des gouttes.

Fig. 4. — Variation de S_β en fonction de S_α, par des cycles refroidissement-réchauffement jusqu'à θ telle que $T_{F\beta} < \theta < T_{F\alpha}$.

Par étude des émulsions à différentes durées t' de conservation à température ambiante, on constate que les aires évoluent comme l'indique la figure 3 (chloroforme). Ainsi pour une émulsion fraîchement préparée la quantité de cristal β qui peut être conservée jusqu'à la fusion est maximale. On conserve donc une plus grande quantité de cristal β métastable si les gouttes sont plus petites. Toutefois, il est possible de montrer ([5]) que dans toutes les gouttes se produit la transformation liquide → cristal β et que dans certaines d'entre elles se produit ultérieurement la transformation cristal β métastable → cristal α stable.

Il est à remarquer que si on réchauffe jusqu'à une température θ telle que $T_{F_\beta} < \theta < T_{F_\alpha}$ et qu'on refroidit de manière à cristalliser les gouttes fondues à T_{F_β}, au réchauffement suivant, l'aire S_β est plus faible. Néanmoins la proportion de gouttes cristallisées dans le système β par rapport à celles cristallisées dans le système α mais calculée sur un nombre plus faible de gouttes est conservée. Si on continue le réchauffement, on observera corrélativement une augmentation de S_α. Effectuant un ou plusieurs cycles refroidissement-réchauffement jusqu'à θ on a ainsi un moyen de faire varier à volonté au réchauffement suivant l'importance relative des aires S_β et S_α. Écrivant que le nombre de moles n de liquide est constant, on a : $n = n_\alpha + n_\beta$ (n_α, n_β = nombre de moles de cristal α et cristal β respectivement), et sachant que $n_\alpha = S_\alpha/k\, l_\alpha$ et $n_\beta = S_\beta/k\, l_\beta$, l_α et l_β étant respectivement les enthalpies molaires de fusion du cristal α et du cristal β, on obtient :

$$S_\beta = -\frac{l_\beta}{l_\alpha} S_\alpha + \text{Cte} \qquad \text{avec} \quad \text{Cte} = knl_\beta.$$

Ainsi si nous traçons S_β en fonction de S_α, on devrait obtenir une droite dont la pente donne l_β/l_α. C'est bien ce que l'on obtient sur la figure 4 (chloroforme). Connaissant l_α

par la littérature [6], on en déduit l_β qui concerne la phase métastable que nous avons mise en évidence. Dans le tableau nous donnons les différentes températures T_{F_α} et T_{F_β} obtenues ainsi que les enthalpies molaires correspondantes.

En conclusion, nous venons de montrer qu'à la condition d'utiliser des volumes suffisamment petits, il est possible de faire apparaître des phases cristallines métastables du chloroforme, du 1-2 dichlorobenzène et du *o*-xylène dont nous donnons les températures de fusion ainsi que les enthalpies molaires de fusion. Ce phénomène déjà rencontré avec le gallium [1] et le toluène [2] et présenté pour d'autres corps [8] semble avoir un caractère de généralité et il doit être possible de le rencontrer sur de nombreuses substances.

(*) Séance du 7 février 1977.

(1) L. Bosio, A. Defrain et M. Dupont, *J. Chem. Phys.*, 68, 1971, p. 542.
(2) A. Defrain, M. Dupont, M. Jamet et N. T. Linh, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1642.
(3) J.-P. Dumas, D. Clausse et F. Broto, *Thermochimica Acta*, 13, 1975, p. 261.
(4) A. P. Gray, *Analytical Calorimetry*, Plenum Press, N. Y., 1, 1968, p. 209.
(5) J.-P. Dumas, *Thèse de Doctorat d'État*, Pau, 1976.
(6) A. Weissberger, E. S. Proskauer, J. A. Riddick et E. E. Toops, *Organic Solvents*, Interscience Pub. Inc., N. Y., 1955.
(7) J.-P. Dumas, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 257.
(8) J.-P. Dumas, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 9, 1976, L 143.

Université de Pau,
et des Pays de l'Adour,
Institut universitaire
de Recherche scientifique,
Laboratoire de Thermodynamique,
avenue Philippon,
B.P. n° 523 Pau-Université,
64010 *Pau.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude des électrodes de générateur électrochimique secondaire à matières actives organiques : influence des paramètres de constitution sur leur conductivité et leur capacité de rétention électrolytique.* Note (*) de **Momar Dieng, Gérard Matricali, Jean-François Dufeu** et **Michel Guillou**, présentée par M. Georges Champetier.

Certains composés organiques ayant été retenus comme matières actives d'électrodes de générateur secondaire, on s'est proposé d'étudier les électrodes composites, matière active-conducteur électronique, qui permettent de les mettre en œuvre. Les conducteurs ont été choisis parmi différents types de carbone.

On s'est intéressé au cas des électrodes sous forme rigide et l'on a étudié l'influence de leur structure sur les deux paramètres qui conditionnent la mise en œuvre de la réaction couplée qui doit se propager en leur sein : la conductivité électronique et la rétention d'électrolyte.

Certain organic compounds having been kept as active matters of secondary generator electrodes, we intended to study the composite electrodes (active matter-electronic conductors) allowing them to be used. The conductors have been chosen from different kinds of carbons. Our interest was focused on electrodes in rigid form, and we studied the influence of their structure on the two parameters required for triggering the coupled reaction that should take place within them, namely electronic conductivity and electrolyte retention.

INTRODUCTION. — Des travaux systématiques récents (1) ont permis de retenir quelques monomères organiques comme composés utilisables en tant que matières actives d'électrodes de générateur secondaire. En particulier, parmi les composés quinoniques le chloranile a été retenu pour la constitution des électrodes positives (2) et l'anthraquinone 9-10 pour celle des électrodes négatives (3). Compte tenu de leurs caractéristiques physiques propres, ces composés ne peuvent être mis en œuvre qu'au sein d'électrodes composites où ils sont associés à un conducteur électronique poreux à l'électrolyte qui permet la transformation électrochimique à l'état solide de la fonction quinonique selon un processus du type :

$$Q_{\downarrow}+2H^{+}+2e^{-} \leftrightarrows QH_{2\downarrow} \quad [(2), (3)].$$

Des électrodes de ce genre, utilisables en présence d'électrolyte aqueux ont été obtenues en choisissant le carbone comme conducteur électronique (4). Les premiers travaux réalisés en vue de déterminer les performances énergétiques de ces électrodes (5) ont montré qu'elles étaient en partie liées à leur constitution, tant du point de vue du choix du carbone utilisé que de celui du mode de préparation de l'échantillon. Nous avons donc été conduits à réaliser une étude systématique de l'influence des différents paramètres de constitution sur les facteurs physiques qui conditionnent la propagation des transformations électrochimiques au sein des électrodes, afin de pouvoir définir *a priori* les modèles d'électrodes les plus intéressants pour le type d'application envisagé.

DÉFINITION DES PARAMÈTRES ÉTUDIÉS. — Nous nous sommes intéressés aux électrodes rigides pour lesquelles les caractéristiques physiques sont plus facilement reproductibles et mesurables que dans le cas de poudres non agglomérées (6). Les électrodes étudiées sont constituées d'un mélange de matière active et de carbone auquel on ajoute une faible quantité de « téflon » pour assurer la bonne tenue mécanique de l'échantillon une fois mis en forme. Ce mélange est aggloméré par pastillage sous pression variable. Les paramètres de constitution aisément accessibles sont donc : la nature du carbone utilisé, le pourcentage

de matière active organique introduite dans l'électrode et la pression de pastillage de l'échantillon. La présente Note se propose d'étudier l'influence de ces paramètres sur les deux facteurs qui conditionnent la propagation de la transformation électrochimique couplée : la conductivité électronique (λ) et la capacité de rétention électrolytique (μ) de l'électrode. Les conductivités ont été déterminées sur des échantillons d'environ 1 mm d'épaisseur, non imprégnés par l'électrolyte, qui ont été introduits dans une cellule de mesure à contact de mercure du type de celle mise au point par R. Buvet et coll. pour des matériaux solides analogues [7]. Les mesures ont été réalisées en courant alternatif avec une fréquence de 50 Hz, la capacité de rétention électrolytique des échantillons a été assimilée à la masse d'électrolyte imprégnée dans la pastille, par gramme d'électrode, la mesure en a été faite après un séjour de l'échantillon de 48 h dans une solution normale d'acide sulfurique.

TABLEAU

Influence de la nature du conducteur électronique

Matière active	Conducteur électronique	Résistance de l'échantillon (Ω)	Épaisseur de l'échantillon (mm)	Conductivité ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$)	Masse de l'échantillon (mg)	Capacité de rétention (mg/g d'échantillon)
Anthraquinone.	Carbone graphite	0,1	0,9	1,31	243	53
	Carbone norit	2,3	1,7	0,10	260	346
	Noir de fumée	0,5	1,6	0,46	257	362
Chloranile.....	Carbone graphite	0,07	1	2,1	253	0
	Carbone norit	25	1,7	0,10	258	407
	Noir de fumée	0,4	1,5	0,54	253	265

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — L'étude de l'influence de la nature du conducteur utilisé a été réalisée sur des échantillons constitués à partir d'un mélange homogène de 100 mg de carbone, 100 mg de matière active et 50 mg de « téflon », qui a été pastillé sous 5 t/cm^2. Les carbones envisagés ont été choisis avec des caractéristiques physiques relativement différentes, ce sont : le carbone graphite, le noir de fumée et le carbone norit. Les résultats obtenus tant pour l'anthraquinone, que pour le chloranile (tableau), mettent en évidence une différence notable entre les résistances et les capacités de rétention des échantillons en fonction du carbone utilisé.

Du point de vue de la conductivité, les meilleurs résultats sont obtenus avec le graphite et les moins bons avec le carbone norit; pour les capacités de rétention; les valeurs les plus élevées sont enregistrées avec le noir de fumée et le carbone norit; le graphite ne permettant d'obtenir qu'une rétention extrêmement faible.

L'influence du pourcentage de matière active a été étudiée sur des échantillons de 300 mg contenant 5 % de « téflon » et des proportions variables de matériau organique. Les résultats

obtenus en ce qui concerne la conductivité (*fig.* 1 *a*) et la capacité de rétention (*fig.* 1 *b*) des échantillons confirment les observations précédentes concernant l'influence du conducteur utilisé et indiquent d'une façon générale une diminution de ces deux grandeurs quand le pourcentage de matière active croît et cela quel que soit le conducteur envisagé. Toutefois il est à noter que pour des proportions de matière active élevées (supérieures à 70 %) les électrodes de graphite voient leur conductivité chuter brutalement et devenir analogue à celle des électrodes de noir de fumée.

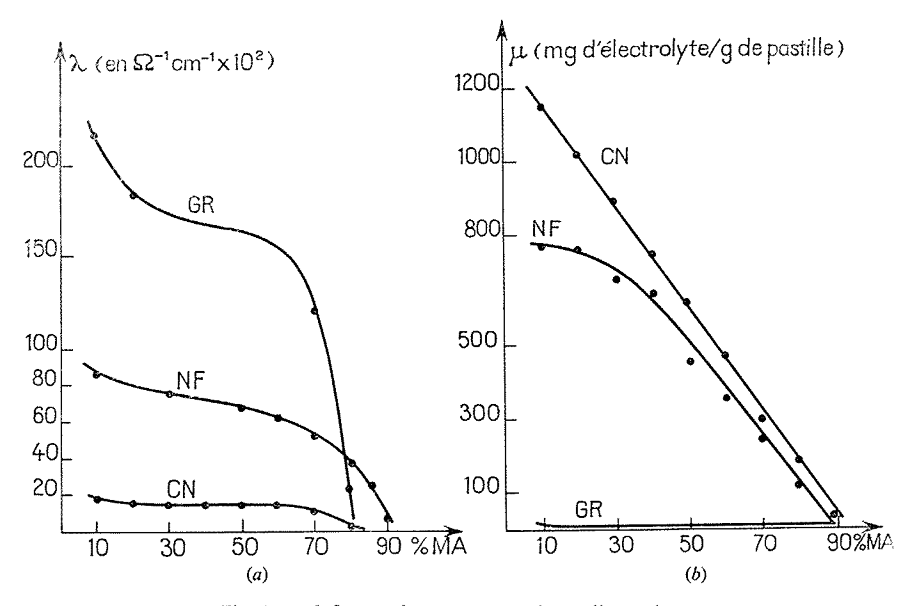


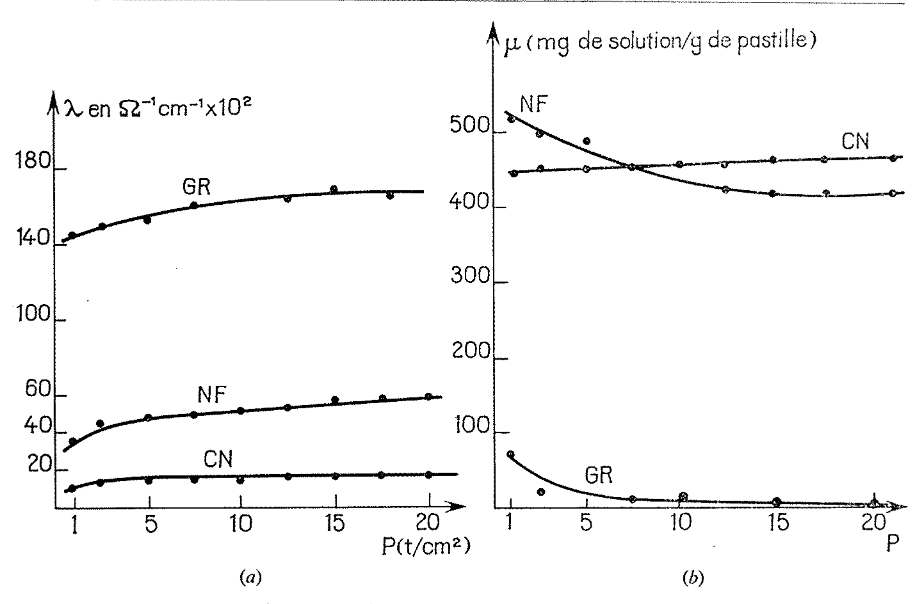
Fig. 1. — Influence du pourcentage de matière active.

(*a*) Variation de la conductivité électronique; (*b*) Variation de la capacité de rétention électrolytique.

L'étude de l'influence de la pression de mise en forme des électrodes a été effectuée sur des échantillons préparés à partir de 100 mg de matière active, 100 mg de carbone et 40 mg de « téflon ». Les résultats obtenus montrent que ce paramètre n'influe sensiblement sur les grandeurs mesurées que pour des pressions imposées inférieures à environ 5 t/cm^2 et qu'au-delà les résultats obtenus sont pratiquement constants, ce qui est en accord avec les observations réalisées lors de travaux antérieurs ([1]) sur des composés analogues.

On constate par ailleurs que la capacité de rétention des électrodes à base de noir de fumée prend le pas sur celle des électrodes de carbone norit pour des pressions de pastillage inférieures à 7,5 t/cm^2.

ANALYSE DES RÉSULTATS. — On constate que le carbone graphite est le matériau qui assure la plus faible chute ohmique dans les électrodes étudiées, à condition qu'elles ne contiennent pas plus de 70 % de matière active, toutefois ce conducteur ne permet pas de localiser au voisinage de la matière active une quantité d'électrolyte suffisante pour assurer la propagation d'une réaction couplée au sein de l'électrode. Ce composé sera donc *a priori* rejeté pour les applications envisagées.



(a) (b)

Fig. 2. — Influence de la pression de pastillage.

(a) Variation de la conductivité électronique; (b) Variation de la capacité de rétention électrolytique.

Les mesures effectuées sur les électrodes préparées à partir du noir de fumée et du carbone norit montrent que du point de vue de la conductivité électronique et de la capacité de rétention leurs caractéristiques sont relativement voisines et ne permettent pas *a priori* de retenir définitivement l'un ou l'autre de ces conducteurs. Une étude des caractéristiques purement électrochimiques et énergétiques de ces électrodes doit être envisagée pour préciser ce choix. On constate, par ailleurs que les valeurs de λ et μ obtenues pour des proportions de matière active supérieures à 80 % deviennent très faibles et avoisinent celles que l'on observe pour le graphite.

Cette étude conduit à retenir des électrodes contenant un carbone choisi sous une forme pulvérulente possédant une grande porosité et une surface spécifique élevée et ne renfermant pas plus de 80 % de matériaux organiques.

(*) Séance du 7 février 1977.

(1) A. Kergreis, *Thèse Docteur es Sciences*, Université Paris VI, 1973.
(2) H. Alt, H. Binder, A. Kohling et G. Sandstede, *Electrochimica Acta*, 17, 1972, p. 873.
(3) G. Matricali, *Thèse Docteur Ingénieur*, Université Paris VI, 1974.
(4) G. Matricali, A. Kergreis, B. Auclair et M. Guillou, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 829.
(5) G. Matricali, M. Dieng, J.-F. Dufeu et M. Guillou, *Electrochimica Acta*, 21, 1976, p. 943.
(6) G. Matricali, M. Dieng, J.-F. Dufeu et M. Guillou, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 301.
(7) L. T. Yu, S. Borredon, M. Jozefowicz, G. Belorgey et R. Buvet, *J. Polymer Science*, 16, 1967, p. 2931.

Laboratoire de thermodynamique
et d'Électrochimie des matériaux,
Université Paris - Val-de-Marne,
avenue du Général-de-Gaulle,
94010 *Créteil Cedex.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la détermination des paramètres cinétiques du système électrochimique* Li/Li^+ *dans le carbonate de propylène en présence de perchlorate de lithium*,

Note (*) de **Corinne Clairet, Michel Garreau et Jacques Thevenin**, transmise par M. René Lucas.

Étude des courbes de polarisation anodique et cathodique d'une électrode de lithium dans un domaine de 300 mV de surtension avec un électrolyte anhydre CP-$LiClO_4$; on définit des conditions de préparation de l'électrode permettant d'atteindre une densité de courant d'échange supérieure à 3 mA/cm² avec un coefficient de transfert voisin de 0,5 dans une solution molaire contenant moins de 0,01 g/l d'eau résiduelle.

Anodic and cathodic polarization curves of lithium electrodes in propylene carbonate anhydrous solutions were studied within an overvoltage range of 300 mV. *A preliminary treatment of the electrode surface before the electrolysis is defined, with which it becomes possible to obtain an exchange current density exceeding* 3 mA/cm², *with a transfer coefficient* α *approximating* 0,5, *in a molar solution containing less than* 0,01 g/l *of residual water.*

La mise au point de piles et accumulateurs de grande énergie massique utilisant le lithium comme électrode négative se heurte actuellement à des difficultés importantes tant sur les plans théorique que technologique. La grande dispersion des résultats de la littérature [(1), (2)] qui témoigne de ces difficultés a principalement pour origine l'importante réactivité chimique du lithium. Cette caractéristique des métaux alcalins constitue en effet un obstacle majeur à la réalisation d'un interface métal-électrolyte suffisamment bien défini pour donner lieu à des résultats reproductibles et significatifs.

Nous montrerons dans cette Note que la technique de préparation des électrodes généralement retenue qui consiste à pratiquer une coupe au scalpel juste avant l'expérience ne peut conduire à un état de surface valable : il est nécessaire de faire suivre cette préparation par une dissolution anodique d'une durée suffisante dans un domaine bien défini de surtension.

Le système étudié est celui du lithium massif (« Alfa-Ventron », pureté 3N) en présence d'un électrolyte aprotique usuel constitué de carbonate de propylène pur pour analyse (« Merck ») et de perchlorate de lithium (« Smith Chemical Co »). La teneur en eau résiduelle de la solution molaire utilisée a été réduite à une valeur inférieure à 0,01 g/l en déshydratant le solvant par passage sur tamis moléculaire et en desséchant le soluté sous vide à une température proche de la fusion. Les électrolyses sont effectuées dans une enceinte de 1 m³ environ sous une atmosphère d'argon pur contenant moins de 5.10^{-6} d'eau grâce à une circulation continue sur du tamis moléculaire fortement activé. Le relevé des courbes courant-tension est réalisé à partir d'une méthode potentiostatique de régulation de la tension de l'électrode étudiée par rapport à une électrode de référence de lithium (3). Afin d'opérer à l'abri des processus de diffusion, nous avons utilisé une électrode à disque de 5 mm de diamètre, tournant à la vitesse de 2 000 tr/mn. Une adaptation de la technique de coupure du courant permet d'avoir accès directement à la valeur de la surtension électrochimique.

L'étude de l'établissement d'un régime stationnaire de dissolution anodique nous a permis tout d'abord de mettre en évidence deux types très différents de comportement de l'électrode fraîchement coupée au scalpel suivant le domaine de surtension anodique

utilisé. Les courbes (*a*), (*b*), (*c*) de la figure 1 montrent que pour des surtensions supérieures à 200 mV, la densité de courant d'électrolyse, après avoir atteint des valeurs très élevées lors de la mise sous tension de la cellule, décroît de façon exponentielle pour se stabiliser ensuite à des valeurs relativement faibles. Cette électrolyse n'aboutit pas à un polissage électrolytique conduisant à un état de surface propre. Il se forme, au contraire, un film transparent visible à l'œil nu dont l'épaisseur augmente tout au long de l'électrolyse comme l'indique un accroissement continu de la résistance de l'interface métal-électrolyte. Ce film ne peut être éliminé ensuite par voie électrochimique; la résistance de l'interface

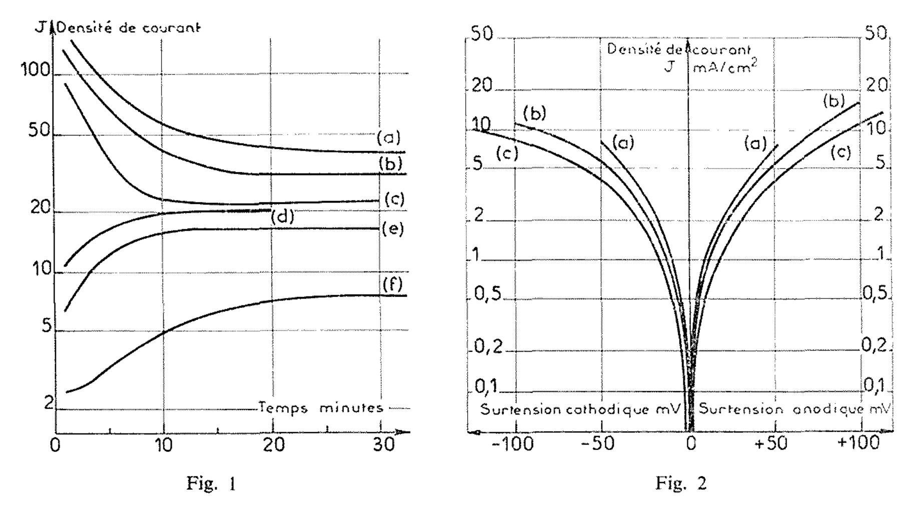


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 1. — Évolution de la densité de courant d'électrolyse en fonction du temps à surtension constante. (*a*) 300 mV, (*b*) 250 mV, (*c*) 200 mV, (*d*) 150 mV, (*e*) 100 mV, (*f*) 50 mV.

Fig. 2. — Relevé des courbes densité de courant-surtension anodique et cathodique obtenues à partir de différentes surtensions de prépolarisation. (*a*) 25 mV et 50 mV, (*b*) 100 mV, (*c*) 150 mV.

croît toujours quelle que soit la surtension anodique utilisée ultérieurement. Cette évolution irréversible de l'état de surface de l'électrode exclut donc l'utilisation de ce domaine de surtensions élevées, tant pour le relevé des courbes de polarisation stationnaires et des diagrammes d'impédance, que pour le fonctionnement d'accumulateurs basés sur ce système électrochimique.

Le second type d'évolution intervient pour des surtensions anodiques inférieures à 200 mV. Les courbes (*d*), (*e*), (*f*) de la figure 1 montrent que la densité de courant d'électrolyse croît tout d'abord d'une façon sensiblement linéaire avec le temps, puis atteint une valeur stable dès que la quantité d'électricité fournie dépasse 10 Cb/cm^2. L'état de surface obtenu dans ces conditions est tel que les cristallites constituant l'électrode deviennent observables en microscopie électronique à balayage; de plus, l'interface est suffisamment stable chimiquement pour qu'après un arrêt de quinze minutes de la polarisation, on retrouve la même valeur de la densité de courant dès la remise sous tension. Ce type d'évolution, contrairement au précédent, conduit donc à un interface cette fois compatible avec une détermination de paramètres cinétiques significatifs pour le système électro-

chimique étudié. En ce qui concerne le mécanisme à l'origine de la formation de cet interface, on peut avancer l'interprétation suivante : le lithium est recouvert dès son immersion dans l'électrolyte par une couche poreuse réduisant la surface active de l'électrode; l'élimination d'une épaisseur de métal sous-jacent supérieure à 10 µm par le passage d'une quantité d'électricité de 10 Cb/cm^2 provoquerait la désagrégation de cette couche.

La figure 2 donne l'allure des courbes de polarisation anodique et cathodique obtenues dans des domaines de surtensions inférieures à 200 mV, avec des électrodes de lithium soumises préalablement à des dissolutions anodiques correspondant au passage d'une quantité d'électricité de 10 Cb/cm^2 sous différentes surtensions de prépolarisation η_p. Pour des valeurs de η_p supérieures à 50 mV, les courbes courant-tension mettent en évidence une perte d'activité électrochimique du lithium qui se manifeste, pour une surtension donnée, par une baisse de la densité de courant d'autant plus marquée que la surtension η_p utilisée est plus élevée. Pour des valeurs de η_p ne dépassant pas 50 mV, le courant ne dépend plus par contre de la préparation de l'électrode : l'ensemble des points expérimentaux relevés dans ce domaine de surtension définit cette fois une courbe unique [courbe (*a*)]. Nous avons confirmé le caractère stable et reproductible de l'état de surface ainsi obtenu par des mesures de la résistance de l'interface, celle-ci n'évoluant plus dans le temps contrairement à ce que l'on observe aux surtensions plus élevées.

Une détermination de paramètres cinétiques, permettant de décrire convenablement le comportement électrochimique du lithium dans ce milieu anhydre, peut donc être entreprise aux faibles surtensions qui correspondent toutefois à des densités de courant (10 mA/cm^2) valables pour l'étude de piles et accumulateurs au lithium.

Un traitement classique [([4]), ([5])] des résultats obtenus dans les conditions correspondant à la courbe (*a*) de la figure 2 donne les valeurs suivantes pour la densité de courant d'échange J_0 et le coefficient de transfert anodique α :

$$J_0 = 3,3 \pm 0,3 \,\mathrm{mA/cm^2} \qquad \text{et} \qquad \alpha = 0,47 \pm 0,03.$$

La valeur de J_0 ainsi déterminée est deux fois supérieure à celles relevées dans la littérature [([6]), ([7]), ([8])]. On peut raisonnablement attribuer cette amélioration à la prépolarisation initiale de l'électrode. La validité de cette préparation est confirmée par le fait que la somme des coefficients de transfert α_a et α_c définis à partir des branches anodique et cathodique des courbes de polarisation, est bien égale à l'unité, ce qui n'est plus le cas pour les préparations correspondant aux courbes (*b*) et (*c*) de la figure 2. Cette validité est également confirmée par la valeur de α obtenue en étudiant l'évolution de J_0 avec la concentration en ions lithium de la solution. Pour des concentrations variant de 0,1 à 2 M/l, on a en effet pu vérifier que la relation $\mathrm{Log}\, J_0 = \alpha\, \mathrm{Log}\, c + \mathrm{Cte}$ était satisfaite avec une pente α égale à 0,5 dans le domaine de concentrations inférieur à 1 M/l pour lequel on sait qu'il n'y a pas de phénomènes appréciables d'association du soluté [([1]), ([7])].

En conclusion, cette étude électrochimique du lithium en milieu pratiquement anhydre nous a permis de définir une méthode de préparation de l'état de surface de l'électrode valable pour l'étude de piles et accumulateurs. Le comportement de l'interface métal-électrolyte peut alors être décrit convenablement par les équations classiques de la cinétique électrochimique correspondant à la réaction réversible $Li \rightleftarrows Li^+ + e^-$.

(*) Séance du 21 février 1977.

(1) R. Jasinski, *Electrochemistry and Application of Propylene Carbonate* (*Adv. in Electrochem. and Electrochemical Eng.*, P. Delahay et C. W. Tobias, Wiley Interscience, New York, 1971).
(2) J. O. Besenhard et G. Eichinger, *J. Electroanal. Chem.*, 68, 1976, p. 1; 72, 1976, p. 1.
(3) B. Burrows et R. Jasinski, *J. Electrochem. Soc.*, 115, 1968, p. 365.
(4) P. Delahay, *Double Layer and Electrode Kinetics*, Interscience Publishers Inc., New York, 1965.
(5) H. R. Thirsk et J. A. Harrison, *A Guide to the Study of Electrode Kinetics*, Academic Press, New York, 1972.
(6) S. G. Meibuhr, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 1970, p. 56.
(7) R. F. Scarr, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 1970, p. 295.
(8) J. N. Butler, D. R. Cogley et J. Synnott, *J. Phys. Chem.*, 73, 1969, p. 4026.

Groupe de Recherche n° 4
du C.N.R.S.,
Physique des Liquides
et Électrochimie,
associé à l'Université Pierre-et-Marie-Curie,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse de substances macromoléculaires renfermant des motifs monomères dérivés de colorants. Synthèse de colorants copolycondensables dérivés des anhydrides bromo-4 et amino-4 naphtaliques*. Note (*) de **Alain Le Pape** et **Ernest Maréchal**, présentée par M. Georges Champetier.

Des colorants dérivés des anhydrides bromo-4 et amino-4 naphtaliques ont été préparés. Tous renferment dans leurs molécules deux fonctions alcool ce qui les rend copolycondensables. Leurs propriétés sont étudiées.

Dyes derived from 4-bromo and 4-amino naphtalic anhydrides have been synthesized. All of them have two alcoholic groups in their molecules and consequently can be copolycondensed with the precursors of polyesters. Some of them are very solube in melt polyester and exhibit a high thermal stability.

Nous avons dans une Note précédente (1) rappelé les objectifs et les publications de cette série de travaux. Dans le présent travail nous décrivons la synthèse et les propriétés de colorants dérivés des anhydrides bromo-4 et amino-4 naphtaliques; dans la mesure où

Schéma réactionnel 1

H_2SO_4 conc.+ Na NO_3, 20–5°C
Emkanol E.G. Ethanolamine 125°C
Ethanolamine 150°C
Ethanol + $H_2N-CH_2-CH_2-OH$ 78°C
Jaune pâle
Ethanolamine 150°C
Jaune d'or
H_2SO_4 + $NaNO_3$ 20-5°C
Ethanol+ $H_2NCH_2CH_2OH$ 78°C
Jaune vif

ces colorants vont être introduits dans des chaînes de polyester par copolycondensation avec un diol et un diacide, nous avons préparé des molécules contenant deux fonctions alcool ou acide ou ester. Ils peuvent être classés en deux séries : colorants de type imide ou colorants de type benzimidazole.

1. COLORANTS DE TYPE IMIDE. — Ils sont préparés selon les schémas réactionnels 1 et 2.

Schéma réactionnel 2

Certains des produits préparés selon ces schémas réactionnels sont des azurants optiques.

Les produits nouveaux que nous avons préparés dans cette série sont reportés dans le tableau.

TABLEAU

	Orangé non fluorescent	Brune non fluorescente	idem.
	Blanc fluoresc^t bleu clair intense	Jaune pâle fluorescent Jaune vert	Très soluble dans les solvants classiques. Fluorescence bleue intense sous éclairage U.V. Bonne stabilité dans le polyester fondu.
	Blanc fluorescence bleu intense	Jaune fluorescence Jaune très vert.	Idem. Stabilité thermique insuffisante.
	Brun clair fluorescence bleu intense	Jaune fluorescence Jaune-vert.	Idem Excellente stabilité dans le polyester fondu.

Aucune mention de ces colorants n'a été trouvée dans la littérature.

2. SYNTHÈSE DES COLORANTS DE TYPE NAPHTOYLÈNE-BENZIMIDAZOLE. — Ils ont pour formule générale :

De nombreux colorants de ce type sont connus [(3), (4)]; cependant nous n'avons trouvé aucune référence relative aux dérivés de l'anhydride bromo-4-naphtalique.

Ils peuvent être préparés soit par condensation d'une *o*-nitro amine avec l'anhydride puis réduction du groupe nitro en amino et cyclisation simultanée en benzimidazole, soit par réaction avec une *o*-diamine. Nous avons préparé les produits suivants :

(α) *A partir d'o-nitro amines*

avec R = $-OCH_3$; $-COOH$; par cette méthode les rendements sont médiocres et les produits obtenus impurs.

(β) *A partir d'o-diamines.* — Les rendements sont meilleurs et les produits obtenus sont purs, mais on multiplie par deux le nombre d'isomères possibles.

Par chauffage au reflux de A dans l'éthanolamine, les bromes sont substitués par $-NH-CH_2-CH_2OH$; le produit obtenu est un colorant rouge brique, analogue à celui décrit au paragraphe précédent et donnant une solution sulfurique jaune. Nous n'avons rencontré aucune référence relative à ce colorant.

Les spectres d'absorption infrarouge et les analyses élémentaires sont conformes aux prévisions.

(*) Séance du 20 décembre 1976.

([1]) A. LE PAPE et E. MARÉCHAL, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 517.
([2]) A. M. KADHIM et A. T. PETERS, *J. Soc. of Dyers and Colourists*, 90, 1974, p. 153.
([3]) K. VENKATARAMAN et J. LENOIR, *The Chemistry of Synthetic dyes.*
([4]) E. H. ROTH, *The Chemistry of Carbon Compounds*, Elsevier, III, B, p. 1133.

P.C.U.K.,
76350 *Oissel;*

I.N.S.C.I.R.,
76130 *Mont-Saint-Aignan;*

Laboratoire de Synthèse macromoléculaire,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
Tour 44,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude structurale des chromates doubles d'aluminium et d'alcalin* : $NaAl(CrO_4)_2, 2\,H_2O$ et $KAl(CrO_4)_2, 2\,H_2O$. Note (*) de **Yannick Cudennec** et **Amédée Riou**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude structurale de $NaAl(CrO_4)_2, 2\,H_2O$ et $KAl(CrO_4)_2, 2\,H_2O$ a été effectuée à l'aide de monocristaux. Ils sont isotypes des composés homologues du fer dont les mailles sont monocliniques, les groupes spatiaux étant respectivement C 2/*c* et C 2/*m*. Après affinement le facteur R se stabilise à 0,058 pour le sel de sodium et 0,078 pour celui de potassium.

Crystal structure studies of $NaAl(CrO_4)_2, 2\,H_2O$ *and* $KAl(CrO_4)_2, 2\,H_2O$ *were carried out from single crystals. They are isotypic with homologous iron compounds, the cells of which are monoclinic, spacegroup respectively,* C 2/*c and* C 2/*m*. *After refinement the* R *factor is stabilized to* 0.058 *for the sodium salt and* 0.078 *for the potassium one.*

Ces deux chromates ont été mis en évidence lors de l'étude des diagrammes quaternaires M_2O, Al_2O_3, CrO_3, H_2O (M = Na, K) ([1]). Ils sont isotypes des composés homologues du fer de formule $MFe(CrO_4)_2, 2\,H_2O$ dont les structures ont été récemment déterminées [([2]), ([3])]. Ils appartiennent à la famille des aluns à degré d'hydratation divers; certains d'entre eux tels la krausite ([4]), la yavapaiite ([5]), sont des minéraux naturels bien caractérisés.

L'étude structurale a été effectuée à partir de monocristaux.

Le monocristal de $NaAl(CrO_4)_2, 2\,H_2O$ est une plaquette épaisse rouge, à section hexagonale irrégulière; ses dimensions moyennes sont de l'ordre du 1/10 de millimètre. Le monocristal de $KAl(CrO_4)_2, 2\,H_2O$ est plus petit et se présente sous forme d'une plaquette rectangulaire rouge.

Les clichés de Weissenberg et de Buërger indiquent que ces composés appartiennent au système monoclinique. Les règles d'existences observées sont :

– pour $NaAl(CrO_4)_2, 2\,H_2O$, $h+k = 2\,n$ pour $h\,k\,l$, $l = 2\,n$ pour $h\,o\,l$;

– pour $KAl(CrO_4)_2, 2H_2O$, $h+k = 2n$ pour $h\,k\,l$.

Les groupes spatiaux compatibles sont respectivement :

Soit C 2/*c* ou C *c*, soit C 2/*m* ou C *m* ou C 2.

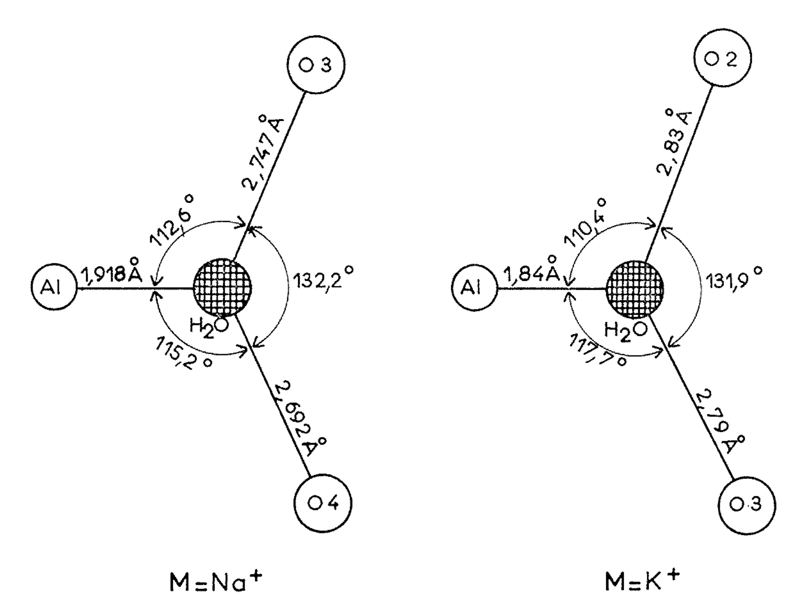
Les valeurs affinées des paramètres cristallins sont les suivantes :

	a (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	β°	Z	D_{Exp} (g/cm³)	D_{calc} (g/cm³)
$NaAl(CrO_4)_2, 2\,H_2O$....	14,08 (1)	5,338 (3)	10,655 (6)	110,33 (5)	4	2,77	2,81
$KAl(CrO_4)_2, 2\,H_2O$.....	10,785 (6)	5,403 (3)	10,293 (6)	138,19 (2)	2	2,71	2,77

Les intensités des plans ($h\,k\,l$) ont été recueillies par voie photographique à l'aide d'une chambre de précession de Buërger intégrante (radiation Mo k α) : les plans $h\,k\,l$ ($l = 0-6$), ont été enregistrés. Pour le sel de sodium 448 taches indépendantes ont été dépouillées

alors que pour celui du potassium, dont le monocristal est plus petit et de symétrie plus élevée 170 taches indépendantes ont pu être mesurées.

Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées sur un microdensitomètre « Nonius », préalablement étalonné. Seules, les corrections de Lorentz-polarisation ont été effectuées. Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux de Na^+, K^+, Al^{3+}, Cr^{3+}, O^{-2} déduits de la relation de Vand, Eiland et Pepinsky (6), dont les coefficients ont été calculés



Hypothèse de liaisons hydrogènes inter-chaînes.

par Moore (7) et corrigés du phénomène de dispersion anomale. La validité des hypothèses structurales a été éprouvée à l'aide du facteur R classique défini par la relation

$$R = \Sigma \left| KF_0 - |Fc| \right| / \Sigma KF_0.$$

Les structures ont été affinées par la méthode des moindres carrés. Les calculs ont été effectués sur ordinateur « CII 10070 », à l'aide notamment du programme d'affinement SFLS 5 (8).

La détermination des structures de ces chromates d'aluminium a été entreprise sur la base d'une isotypie avec les composés :

$$NaFe(CrO_4)_2,\ 2H_2O\,(C2/c) \quad \text{et} \quad KFe(CrO_4)_2,\ 2H_2O\,(C2/m).$$

L'affinement des positions atomiques effectué à partir de celles des composés du fer se stabilise, au bout de 4 cycles, à la valeur du coefficient R égal à 0,058 pour le sodium et 0,078 pour le potassium.

Les valeurs des positions atomiques affinées sont consignées dans les tableaux I et II.

Bien que de symétrie différente, les 2 structures de type MAl $(CrO_4)_2$, 2 H_2O sont très voisines. Elles peuvent être décrites de façon similaire. Elles sont constituées de chaînes de formule n [Al $(CrO_4)_2$, 2 $H_2O]^{n-}$ parallèles à l'axe $\vec{b}$.

TABLEAU I

Paramètres de position de NaAl $(CrO_4)_2$, 2 H_2O

Atome	x	y	z	B (Å²)
Na (4 *e*)	0,000 0	0,784 3 (13)	0,250 0	1,39 (12)
Al (4 *c*)	0,250 0	0,250 0	0,000 0	0,30 (5)
Cr (8 *f*)	0,401 7 (1)	0,761 2 (3)	0,041 2 (2)	0,09 (2)
O (1) (8 *f*)	0,337 7 (5)	0,482 1 (11)	0,575 1 (12)	0,39 (10)
O (2) (8 *f*)	0,361 2 (5)	0,036 8 (12)	0,082 2 (12)	0,39 (10)
O (3) (8 *f*)	0,387 3 (5)	0,236 7 (17)	0,383 8 (12)	0,77 (11)
O (4) (8 *f*)	0,519 9 (4)	0,727 2 (15)	0,125 8 (12)	0,81 (11)
H_2O (8 *f*)	0,218 7 (5)	0,233 1 (18)	0,161 2 (12)	0,88 (11)

TABLEAU II

Paramètres de position de KAl $(CrO_4)_2$, 2 H_2O

Atome	x	y	z	B (Å²)
K (2 *d*)	0,000 0	0,500 0	0,500 0	0,94 (12)
Al (2 *a*)	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,75 (15)
Cr (4 *i*)	0,678 0 (6)	0,000 0	0,284 3 (4)	0,39 (8)
O (1) (8 *j*)	0,670 2 (17)	0,743 9 (18)	0,188 2 (13)	0,82 (18)
O (2) (4 *i*)	0,502 (3)	0,000 0	0,244 (3)	1,4 (3)
O (3) (4 *i*)	0,865 (3)	0,000 0	0,518 (2)	1,2 (3)
H_2O (4 *i*)	0,105 (3)	0,000 0	0,919 (2)	1,3 (3)

La cohésion entre les chaînes est assurée par les ions M^+ et par des liaisons hydrogène. Chaque chaîne est constituée d'octaèdres de formule [AlO_4, 2 H_2O] reliés entre eux par 4 tétraèdres (CrO_4) différents, les 2 autres sommets de l'octaèdre étant occupés par les molécules d'eau. Le tétraèdre (CrO_4) a deux sommets partagés avec deux octaèdres; les 2 autres sommets sont occupés par des oxygènes non partagés qui participent à l'environnement de l'alcalin et aux liaisons hydrogènes.

Les longueurs des liaisons Al—O et Al—H_2O sont comprises entre 1,84 et 1,92 Å ce qui correspond à des valeurs trouvées couramment dans l'environnement octaédrique de l'aluminium.

Les longueurs des liaisons Cr—O suivent la règle de mise en commun ou de non partage des oxygènes : pour le sel de sodium les oxygènes O (1) et O (2), mis en commun entre le chrome et l'aluminium, sont à une distance moyenne du chrome de 1,69 Å alors que les oxygènes O (3) et O (4) non partagés sont à la distance moyenne de 1,61 Å. Pour le sel de potassium le même phénomène est observé : O (1) mis en commun se trouve à 1,66 Å du chrome, O (2) et O (3) non partagés sont à la distance moyenne de 1,62 Å.

L'environnement de l'ion sodium est constitué de 8 atomes d'oxygène à des distances comprises entre 2,52 à 2,77 Å alors que l'environnement du potassium peut être considéré comme constitué de 10 atomes d'oxygène à des distances comprises entre 2,65 et 3,14 Å.

Enfin, nous avons retenu la même hypothèse de liaisons hydrogène que celle avancée par Gravereau ([9]); liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et 2 oxygènes non partagés de (CrO_4) appartenant à des chaînes différentes (liaisons inter-chaînes). Les valeurs trouvées pour ces liaisons vont de 2,69 à 2,83 Å et sont en accord avec les conditions de Baur et Khan ([10]) (voir *fig.*).

(*) Séance du 14 février 1977.

([1]) Y. Cudennec et A. Bonnin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 1977, p. 155.
([2]) A. Hardy et P. Gravereau, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1304.
([3]) P. Gravereau et A. Hardy, *Acta Cryst.*, 28, 1972, p. 2333.
([4]) E. J. Graeber, B. Morosin et A. Rozenzweig, *Amer. Min.*, 50, 1965, p. 1929.
([5]) E. J. Graeber et A. Rozenzweig, *Amer. Min.*, 56, 1971, p. 1917.
([6]) V. Vand, F. F. Eiland et R. Pepinsky, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 303.
([7]) F. H. Moore, *Acta Cryst.*, 16, 1963, p. 1169.
([8]) C. T. Prewitt, *Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program* SFLS 5, 1966.
([9]) P. Gravereau, *Thèse de Doctorat*, Université de Poitiers, 1975.
([10]) W. H. Baur et A. A. Khan, *Acta Cryst.*, 26, 1970, p. 1584.

Laboratoire
de Cristallochimie minérale,
I.N.S.A. de Rennes,
B. P. n° 14 A,
35031 *Rennes Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Une adaptation de la technique d'analyse thermique différentielle à l'étude du diagramme d'état de l'arsenic. Interprétation des courbes obtenues.* Note (*) de **René Ceolin** et **Parviz Khodadad**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs interprètent différentes courbes obtenues par analyse thermique différentielle de l'arsenic placé en ampoules scellées.

La réversibilité des équilibres de phases est seulement observée lorsque la base des ampoules possède une température inférieure à celle de leur sommet.

The authors give an interpretation of different curves obtained by differential thermal analysis of arsenic placed in sealed bulbs.

Phase equilibria reversibility takes place only when the higher part of the bulbs is hotter than the lower part.

Les diagrammes métal-arsenic sont rarement représentés jusqu'à l'arsenic lui-même [(1), (2), (3)]. Cette lacune est en partie liée au fait que ce dernier possède une tension de vapeur, non négligeable dès 600°C (4), empêchant souvent la définition précise de l'intervalle thermique d'existence de certains arséniures et l'établissement des relations de phases dans les régions riches en arsenic.

Par ailleurs, l'oxydation de tels systèmes peut être évitée en enfermant les échantillons dans des ampoules de silice scellées sous une pression résiduelle n'excédant pas 10^{-2} Torr.

Avant d'aborder l'étude des systèmes terres rares-arsenic, en particulier, l'arsenic ainsi conditionné a été soumis à l'analyse thermique. Les résultats préliminaires obtenus nous ont incité à adapter cette technique afin de la rendre significative.

Description de l'appareillage et de son adaptation. — L'appareil utilisé est l'analyseur « Netzsch 404 » qui possède un four cylindrique vertical, long de 21 cm, pouvant atteindre la température de 1 200°C. Dans ce type d'appareil, les soudures des thermocouples sont au centre d'une zone d'homogénéité thermique dont l'étendue ne dépasse pas quelques centimètres.

La base de l'ampoule contenant l'arsenic repose sur l'extrémité d'un thermocouple sortant de la tige porte-échantillon (*fig.* 1).

Dans les conditions classiques d'utilisation, qui correspondent à la position 1 de la figure 1, on observe une nette différence de température entre les extrémités de l'ampoule : lorsque sa base est à une température T_B, égale à 855°C, son sommet est à la température T_S, égale à 818°C.

Cette différence est quasiment inversée lorsque le porte-échantillon est abaissé d'une hauteur égale à celle de l'ampoule (position 2, *fig.* 1).

En adaptant de la sorte la technique d'analyse thermique, autrement dit, en maintenant le sommet de l'ampoule à une température toujours supérieure à celle de sa base, on obtient des résultats très différents de ceux que l'on enregistre dans les conditions classiques.

DESCRIPTION ET INTERPRÉTATION DES COURBES OBTENUES. — La courbe A, représentée sur la figure 2, est enregistrée en plaçant l'ampoule contenant l'arsenic dans la position 1 ($T_S < T_B$).

A l'échauffement, l'arsenic se sublime d'abord (endotherme *a*–*b*) puis il va, servant d'agent de transfert thermique, se condenser progressivement et adhérer au sommet de l'ampoule.

Ce processus étant achevé (point *b*), la ligne de base revient à sa position initiale, donnant ainsi l'impression que la sublimation a cessé.

En réalité, elle se poursuit au sommet de l'ampoule mais le thermocouple de détection, trop éloigné, ne perçoit pas cette sublimation.

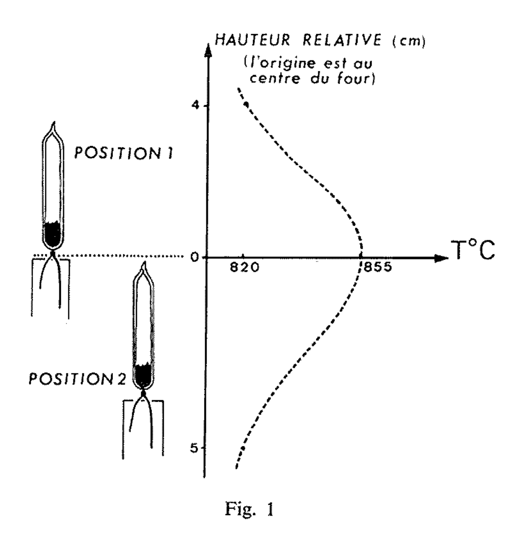


Fig. 1

Dès que la température T_S atteint 818°C, l'arsenic encore solide entre en fusion, se décolle et tombe brusquement à la base de l'ampoule où la température T_B est déjà égale à 855°C. La fusion s'y achève instantanément ainsi que le révèle l'endotherme d'allure balistique enregistré à cette température (point *c*).

La courbe en « dents de scie » qui lui succède jusqu'au point *d* est le reflet d'une ébullition à reflux qui se poursuit, au refroidissement, jusqu'à la fin de la surfusion de l'arsenic (point *f*). Puisque le thermocouple la détecte, celle-ci survient, au moins partiellement, à la base de l'ampoule.

Enfin, entre les points *f* et *g*, apparaît un endotherme correspondant à une nouvelle sublimation de l'arsenic que l'on retrouve, en fin d'analyse, totalement condensé au sommet de l'ampoule.

On effectue ensuite une seconde analyse en laissant l'arsenic au sommet de l'ampoule mais en plaçant celle-ci dans la position 2 ($T_S > T_B$).

L'enregistrement, obtenu selon ces modalités, correspond à la courbe B de la figure 2.

L'exotherme *h*–*i*, observé à l'échauffement entre 540 et 700°C, traduit l'effet thermique associé à la condensation progressive de l'arsenic à la base de l'ampoule.

La courbe s'écarte ensuite peu à peu de la ligne de base, dans le sens endothermique, montrant ainsi que l'arsenic condensé se sublime jusqu'à 818°C, température à laquelle fond la fraction encore solide. Après l'endotherme de fusion $j-k$, l'écart à la ligne de base traduit le déplacement de l'équilibre liquide-vapeur. Au refroidissement, ce dernier se termine, à 682°C, par la solidification du liquide en surfusion (exotherme $l-m$).

A la fin de l'analyse, tout l'arsenic est retrouvé à la base de l'ampoule.

L'arsenic étant ainsi laissé, une troisième analyse est réalisée en maintenant l'ampoule dans la position 2.

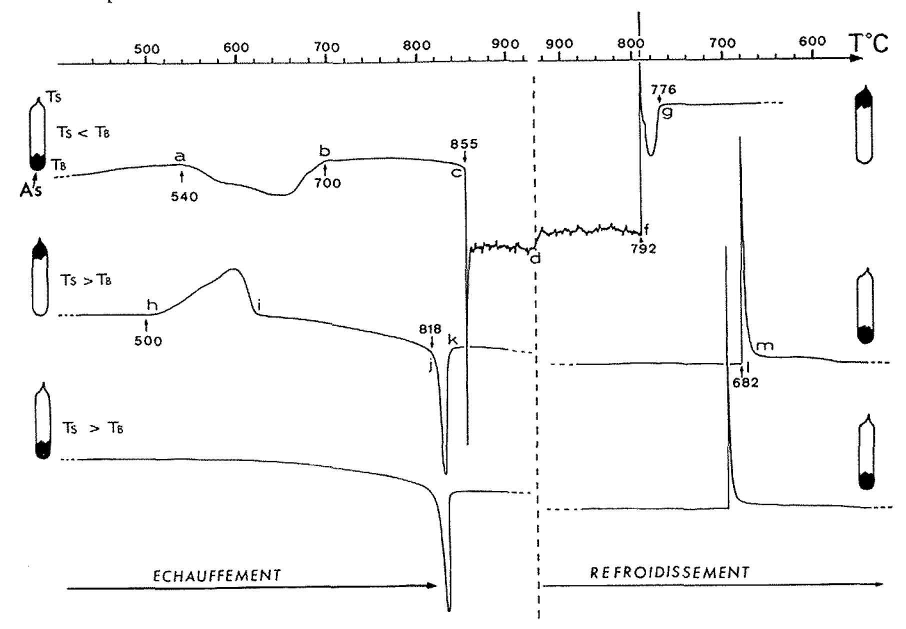


Fig. 2. — De haut en bas, courbes A, B et C.

L'enregistrement obtenu (courbe C, *fig.* 2) ne diffère du précédent que par l'absence d'exotherme, à l'échauffement, et par la valeur de la température de solidification, au refroidissement.

Nous avons ensuite cherché à éviter la condensation parasite, observée dans les conditions classiques d'utilisation de l'analyseur, en supprimant, à l'aide de cylindres de silice, le volume « mort » des ampoules. Les essais en ce sens ont toujours conduit à leur explosion pendant l'échauffement.

Conclusion. — En fait, la suppression du volume « mort » ne s'impose pas si l'interface, séparant les phases condensées de la phase vapeur, est toujours maintenu à proximité immédiate du thermocouple de détection.

En opérant ainsi, les phases susceptibles de se former sont toujours au contact les unes des autres et sont, à tout instant, sous leur tension de vapeur saturante puisque celle-ci n'est commandée que par la température de l'extrémité « froide » de l'ampoule.

(*) Séance du 7 février 1977.

(1) M. HANSEN et K. ANDERKO, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, N. Y., 1958.
(2) R. P. ELLIOTT, *Constitution of Binary Alloys*, 1st supp., McGraw-Hill, N. Y., 1962.
(3) F. A. SHUNK, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, N. Y., 1969.
(4) E. H. BAKER, *Inst. Min. Metall. Trans.*, Sect. C, 83, 1974, p. c237.

R. C. :
Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences pharmaceutiques,
2 bis, *boulevard Tonnellé,*
37032 *Tours;*

P. K. :
Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences pharmaceutiques,
rue J.-B. Clément,
92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les arsénites de potassium.*

Note (*) de **Jeanine Masson** et **Henri Guerin**, présentée par M. Georges Champetier.

L'établissement du diagramme d'équilibre du système $K_2O-As_2O_3-H_2O$ à 20°C a permis de caractériser 3 composés : $K_2O.2\,As_2O_3.2\,H_2O$, $3\,K_2O.4\,As_2O_3.5\,H_2O$ et $3\,K_2O.2\,As_2O_3.12\,H_2O$ et de délimiter leur domaine d'existence.

Study of the system $K_2O-As_2O_3-H_2O$ *at* 20°C. *The compounds characterized are:* $K_2O.2\,As_2O_3.2\,H_2O$, $3\,K_2O.4\,As_2O_3.5\,H_2O$ *and* $3\,K_2O.2\,As_2O_3.12\,H_2O$.

A côté d'indications peu précises et parfois contradictoires sur l'obtention des arsénites de potassium, les résultats d'une étude systématique, publiés en 1920, de De Baat et Schreinemakers ([1]) sur le diagramme $K_2O-As_2O_3-H_2O$ à 25°C, délimitaient les domaines d'existence, à cette température, de deux composés : $K_2O.2\,As_2O_3$ et $3\,K_2O.2\,As_2O_3.12\,H_2O$.

Ce diagramme présentait toutefois des lacunes et il nous a paru intéressant de le reprendre à la température de 20°C, selon les techniques appliquées au laboratoire.

Un grand nombre d'ensembles a été préparé et les solutions et les restes ont été analysés par acidimétrie (K_2O) et iodométrie (As_2O_3).

Nous devons, toutefois, insister sur certaines difficultés rencontrées, inhérentes aux concentrations élevées des solutions en équilibre et, en conséquence, de leur viscosité.

Les résultats obtenus, reportés sur le diagramme de la figure, conduisent aux conclusions suivantes :

— *l'anhydride arsénieux* constitue la phase stable en équilibre avec des solutions dont les teneurs croissantes en As_2O_3 et en K_2O atteignent respectivement en A : 67 et 13 %;

— *le diarsénite monopotassique dihydraté* : $K_2O.2\,As_2O_3.2\,H_2O$ a un domaine d'existence assez étendu puisque limité par les solutions A et B, ayant pour composition

A : As_2O_3 : 67%, K_2O : 13%;

B : As_2O_3 : 50%, K_2O : 21%.

Ce sel a une solubilité congruente de 330 g pour 100 g d'eau. Il fournit un sel monohydraté $K_2O.2\,As_2O_3.H_2O$ lorsqu'on le laisse en présence de déshydratant ou qu'on le porte à 100°C et le métaarsénite de potassium, quand on le chauffe sous azote à 300°C.

— *le tétraarsénite tripotassique pentahydraté* : $3\,K_2O.4\,As_2O_3.5\,H_2O$ qui avait échappé aux investigations précédentes, a un domaine beaucoup plus réduit. Ses solutions limites ont pour composition

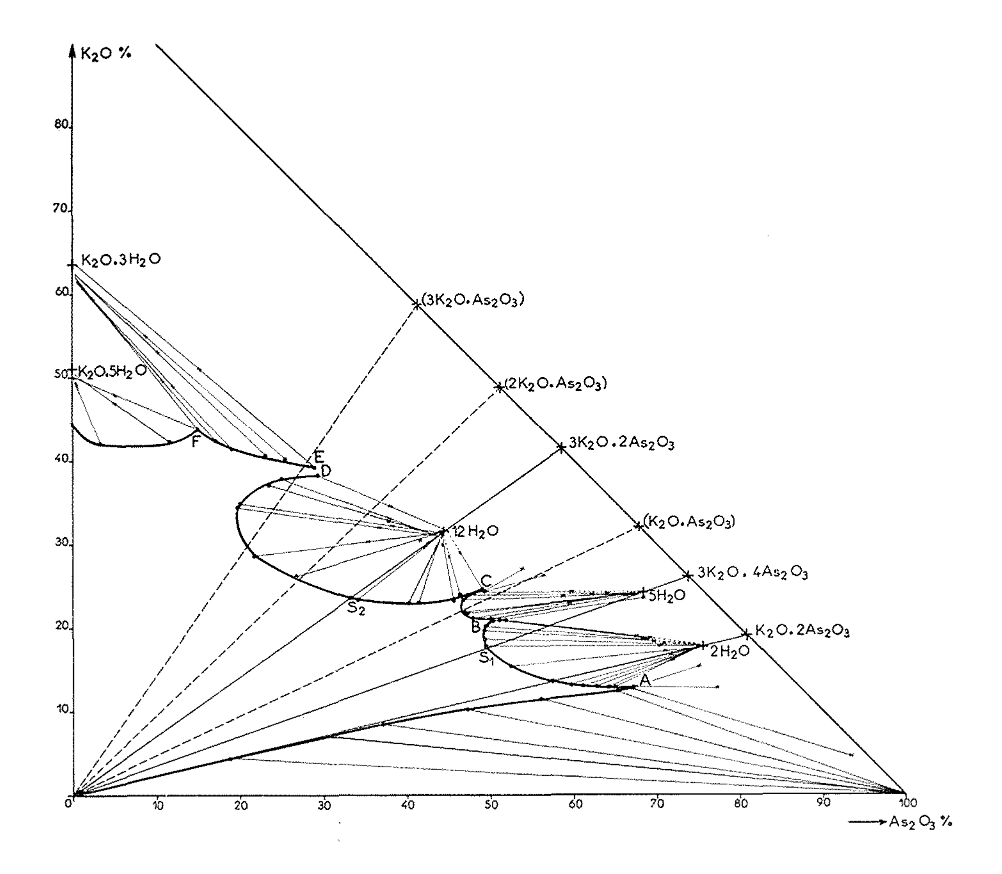
B : As_2O_3 : 50%, K_2O : 21%;

C : As_2O_3 : 49%, K_2O : 24%.

Ce sel s'hydrolyse avec formation de diarsénite monopotassique dihydraté;

— *avec le diarsénite tripotassique dodécahydraté* : $3\,K_2O.2\,As_2O_3.12\,H_2O$ nous retrouvons un domaine étendu qui s'étend de C à D, lequel (D) représente une solution à 30 % de As_2O_3 et à 39 % de K_2O.

Cet arsénite de potassium est également soluble : 450 g de sel dans 100 g d'eau.



Au-delà de ce domaine, l'hydroxyde de potassium, qui apparaît comme phase stable, d'abord monohydraté $KOH.H_2O$, puis dihydraté $KOH.2\,H_2O$, est en accord avec les diagrammes de solubilité dans l'eau de l'hydroxyde de potassium ([2]).

Nous avons donc établi un diagramme complet dont certains diffèrent de ceux de De Baat et Schreinemakers.

Le diarsénite monopotassique n'est pas anhydre mais bien dihydraté et, entre son domaine et celui de l'arsénite tripotassique, nous avons pu caractériser le tétraarsénite tripotassique, non signalé jusqu'ici.

Signalons que les arsénites de potassium ainsi étudiés sont assez différents des autres arsénites alcalins (lithium, sodium, ammonium).

Le diarsénite monopotassique n'a pas d'équivalent dans les autres systèmes qui comportent tous les trois des arsénites monobasiques

$$Li_2O.As_2O_3, \quad Na_2O.As_2O_3, \quad (NH_4)_2O.As_2O_3.$$

Alors que les arsénites de sodium sont caractérisés par des rapports MeO/As_2O_3 égaux à 1, 2 et 5/2, les arsénites de potassium trouvés ont des rapports de 1/2, 3/4 et 3/2.

(*) Séance du 7 février 1977.

(¹) F. A. H. SCHREINEMAKERS et W. C. DE BAAT, *Rech. Trav. Chim. Pays-Bas*, 39, 1920, p. 421.
(²) A. ROLLET et R. COHEN-ADAD, *Rev. Chim. Min.*, 1, 1964, p. 451.

Laboratoire de Chimie des Gaz et des Combustibles, Université Paris-Sud, Centre d'Orsay, Bât. 414, 91405 *Orsay.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation sélective de méthylcétones α, β-éthyléniques par du rhodium sur support.* Note (*) de **Eugène Ucciani** et **Loïc Tanguy**, présentée par M. Georges Champetier.

A température et pression élevées $Rh\text{-}Al_2O_3$ catalyse plus ou moins sélectivement l'hydrogénation des méthylcétones et aldéhydes α, β-éthyléniques. A température et pression normales par contre, seules les méthylcétones α, β-éthyléniques, aussi bien aliphatiques qu'alicycliques, sont hydrogénées, et non les aldéhydes. La sélectivité est fortement augmentée dans ces conditions plus douces. L'hydrogénation peut être effectuée en solvant, et le catalyseur est réutilisable sans perte d'activité. Sur la base d'essais précisant l'étendue et les limites d'utilisation de ce système catalytique, un mécanisme est postulé, qui fait intervenir la forme énolique chimisorbée des méthylcétones, et l'addition [1-4] d'hydrogène.

At elevated temperature and pressure, supported $Rh\text{-}Al_2O_3$ *catalyst exhibits a more or less high selectivity in the hydrogenation of α, β-ethylenic methylketones and aldehydes. On the other hand, at normal temperature and pressure, only α, β-ethylenic methylketones are hydrogenated, aliphatic as well as alicyclic, but not aldehydes. In these mild conditions the selectivity is strongly enhanced. The hydrogenation can be carried out in a solvent, and the catalyst can be reused without loss of activity. Starting from assays giving the scope and the limitations of the catalyst, a mechanism is postulated, which implies the enolic chemisorbed form of methylketones as intermediate, then the* [1-4] *addition of hydrogen.*

Le rhodium sur support (alumine ou charbon) est un générateur de complexes qui catalysent l'hydroformylation [(1), (2)]. Il se comporte également comme un catalyseur d'hydrogénation hétérogène notamment en série aromatique et hétérocyclique [(3), (4)]. Son utilisation en série aliphatique et alicyclique est encore peu connue [(5), (6), (7)].

Nous avons constaté que $Rh\text{-}Al_2O_3$ (5 % Rh en poids) était un précurseur médiocre pour l'hydrogénation des aldéhydes et cétones α, β-éthyléniques, lorsqu'il était utilisé dans les conditions de l'oxosynthèse, sous pression de CO et H_2 (8).

Nous rapportons ici ce qu'il en est lorsque le rhodium est utilisé dans des conditions normales d'hydrogénation, sans CO. Quatre méthylcétones et deux aldéhydes α, β-éthyléniques ont servi à tester son activité :

O O O
I II III
O CHO CHO
IV V VI

HYDROGÉNATION SOUS PRESSION. — Dans le tableau I nous avons réuni les résultats comparés de l'hydrogénation avec et sans CO. La sélectivité est totale dans tous les cas, le seul produit formé est le composé carbonylé saturé, même lorsque le taux de conversion est faible $Rh-Al_2O_3$ se révèle un catalyseur très actif. Dans ces conditions la méthyl-3 cyclohexène-2 one n'est pas réduite en méthyl-3 cyclohexanone mais en méthyl-3 cyclohexanol. Celui-ci n'est pas homogène : il renferme deux constituants dans le rapport 2 : 1. Les spectres de masse sont identiques : $M^{+\cdot}$ *m/e* 114, $(M\text{-}18)^+$ *m/e* 96, $(M\text{-}43)^+$ *m/e* 71

TABLEAU I

Hydrogénation de méthylcétones et aldéhydes α, β-*éthyléniques catalysée par* Rh-Al_2O_3
(température 140°C, pression 120 bar, Rh 10^{-3} at.g/mole, temps 1 h 30 mn)

Composé carbonylé	Taux de conversion (*a*) Sous CO, H_2	Sous H_2	Produit obtenu (*b*)
Oxyde de mésityle, I	100	100	méthyl-4 pentanone-2
Méthyl-3 hexène-3 one-2, II	96	100	méthyl-3 hexanone-2
Méthyl-2 pentène-2 al, VI	66	24	méthyl-2 pentanal
Hexène-2 al, V	22	100	n-hexanal
Méthylvinylcétone, III	16	100	méthyléthylcétone

(*a*) moles converties pour 100 moles mises en jeu.

(*b*) sélectivité totale dans tous les cas (moles de composé carbonylé saturé pour 100 moles de composé éthylénique converties).

pic de base, (M-57) *m/e* 57. Les spectres de RMN (100 MHz, CCl_4, TMS) présentent une différence notable au niveau du couplage du méthyle avec le proton du cycle : J = 6 Hz dans le cas du constituant majeur, 4 Hz dans l'autre. On peut conclure qu'il s'agit des stéréoisomères trans (majoritaire) et cis (minoritaire). Les mêmes stéréoisomères sont d'ailleurs obtenus dans les mêmes proportions en réduisant la méthyl-3 cyclohexanone par $NaBH_4$, soit en résumé :

Na BH4 → [H, OH, H, CH3] + [H, H, OH, CH3] ← H2, Rh-Al2O3

Nous basant sur le taux de conversion de la cyclénone nous avons cherché les conditions permettant sa réduction sélective en cyclanone. Maintenant la pression constante, nous avons diminué la température jusqu'à 20-25°C et le temps jusqu'à 15 mn. La conversion est encore totale et cette fois elle est sélective (90 % de cyclanone et 10 % de cyclanol).

TABLEAU II

Hydrogénation de méthylcétones et aldéhydes α, β-*éthyléniques catalysée par* Rh-Al_2O_3
(température 20-25°C, pression 120 bars, Rh 10^{-3} at.g/mole, temps 15 mn)

Composé carbonylé	Taux de conversion ([a])	Sélectivité ([b])
I	100	100
II	100	100
III	100	100
IV	100	90
V	36	100
VI	0	-

([a]), ([b]) : *voir* tableau I.

Ces conditions ont été appliquées aux cinq autres composés carbonylés (tableau II). Pour les méthylcétones aliphatiques la conversion est totale, la sélectivité également. Pour les aldéhydes on observe le phénomène déjà rencontré : l'aldéhyde à chaîne droite est plus réactif que l'aldéhyde ramifié.

Il nous a paru possible d'améliorer encore la sélectivité de la conversion cyclénone → cyclanone en abaissant la pression. A la limite on constate que le catalyseur a encore une activité intéressante à pression atmosphérique pour toutes les méthylcétones.

HYDROGÉNATION A PRESSION ATMOSPHÉRIQUE. — Tous les essais qui suivent ont été réalisés dans un erlenmeyer comportant, une entrée d'hydrogène, un système de prélèvement et un réfrigérant, avec agitation magnétique. L'avancement de la réaction est suivi par CPG. Les résultats obtenus figurent dans le tableau III. Ils font ressortir les propriétés remarquables de Rh-Al_2O_3 qui est capable d'hydrogéner sélectivement et préférentiellement les méthylcétones dans des conditions qui ne peuvent être plus simples à mettre en œuvre.

PERFORMANCES DU CATALYSEUR. — Il nous a paru nécessaire de préciser certains points susceptibles de donner une idée des limites du catalyseur Rh-Al_2O_3 dans le domaine étudié.

(*a*) La quantité de catalyseur peut être diminuée, sans conséquence pour la sélectivité, seule la vitesse est affectée. Dans le cas de l'oxyde de mésityle I par exemple on trouve les taux de conversion suivants après 1 h de réaction : 100 % pour 10^{-3}, 25 % pour 10^{-4}, 5 % pour 10^{-5} Rh at.g/mole.

(*b*) Dans certains cas il peut être nécessaire d'opérer en solvant. Nous avons utilisé l'hexane et l'éthanol avec succès à raison de 1 ml/g. Ces deux solvants n'affectent pas la sélectivité mais provoquent une légère diminution de la vitesse d'hydrogénation selon la cétone mise en jeu : l'oxyde de mésityle I est totalement converti en 1 h avec ou sans solvant, alors que pour la cyclénone IV il faut 2 h 30 mn sans solvant et 3 h 30 mn dans l'hexane ou l'éthanol.

(*c*) Le catalyseur est réutilisable. C'est une poudre très dense qui se sépare sans difficulté par décantation ou filtration. Dans le cas de l'oxyde de mésityle en solution dans l'hexane nous avons pu constater qu'après cinq utilisations le catalyseur conservait son activité, le taux de conversion dépassant chaque fois 95 % pour 1 h de contact à raison de 10^{-3} at.g Rh/mole.

LIMITES D'UTILISATION ET DISCUSSION. — Afin d'examiner le rôle éventuellement joué par le support nous avons hydrogéné l'oxyde de mésityle I par du rhodium supporté sur charbon actif. Dans les conditions du tableau III on obtient des taux de conversion très différents en fonction du temps :

- Rh-Al_2O_3 : 30 mn 31 %, 1 h 100 %;
- Rh-C : 30 mn 0 %, 1 h 6 %, 3 h 30 mn 100 %.

La réaction est donc nettement plus lente lorsque le métal est déposé sur charbon, mais elle est aussi sélective. Dans ces conditions au bout de 24 h l'aldéhyde V reste inchangé. Nous pouvons donc considérer que l'alumine joue un rôle plus chimique que physique la surface spécifique de Rh-C étant plus grande que celle de Rh-Al_2O_3.

L'inertie des aldéhydes peut être imputée à leur chimisorption spécifique qui mobilise les sites actifs du catalyseur, comme l'indiquent les résultats d'expériences de compétition : des mélanges en proportions variables de cétone I et d'aldéhyde V sont soumis à l'hydrogénation. On constate que rien n'est hydrogéné, les produits sont récupérés inchangés.

TABLEAU III

Hydrogénation par $Rh\text{-}Al_2O_3$ *à pression atmosphérique*
(température 20-25°C, Rh 10^{-3} at.g/mole, hydrogène 90 ml/mn)

Composé carbonylé	Taux de conversion ([a])	Sélectivité ([b])	Durée
I.................	100	100	25 mn
III...............	100	100	30 mn
IV................	100	100	2 h 30 mn
II................	100	100	3 h
V.................	0	–	> 24 h
VI................	0	–	> 24 h

([a]), ([b]) : *voir* tableau I.

Les cétones utilisées dans le présent travail sont énolisables, alors que les aldéhydes ne le sont pas. L'énolisation peut être favorisée par le support. Il est bien connu en effet qu'une alumine activée possède des sites acides, de Lewis et de Brönstedt. Un mécanisme d'addition [1-4] sur l'énol de la méthylcétone peut alors être postulé ainsi :

A titre de vérification nous avons synthétisé la triméthyl-2.5.5 hexène-2 one-4, $(CH_3)_3C-CO-CH = C(CH_3)_2$ (9), qui n'est pas énolisable, et n'est pas hydrogénée dans les conditions normales de pression et de température après plus de 10 h de contact avec $Rh\text{-}Al_2O_3$.

En conclusion, le rhodium sur support d'alumine activée se révèle un catalyseur très actif et très sélectif pour la réduction des méthylcétones α β-éthyléniques. Même si son mécanisme n'est pas encore définitivement établi, on dispose avec ce système hétérogène d'un nouveau catalyseur sélectif particulièrement aisé à mettre en œuvre et économique du fait qu'il est réutilisable.

(*) Séance du 21 février 1977.

(1) R. LAÏ, *Thèse Doctorat d'État*, n° d'ordre A.O. 9434, Marseille, avril 1974.
(2) R. LAÏ et E. UCCIANI, *Adv. Chem. Ser.*, n° 132; *Homogeneous Catalysis III*, FOSTER et ROTH. éd., Amer. Chem. Soc. Washington, 1974, p. 1-18.
(3) R. L. AUGUSTINE, *Catalytic Hydrogenation*, Marcel Dekker Inc., New York, 1965, p. 39-40.
(4) M. FREIFELDER, *Practical Catalytic Hydrogenation*, Wiley Interscience, New York, 1971, p. 13-14.
(5) W. P. DUNWORTH et F. F. NORD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1459.
(6) M. ZAJCEW, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 37, 1960, p. 473.
(7) Brevet Fr. 1 230 840, 4 avril 1960.
(8) E. UCCIANI, R. LAÏ et L. TANGUY, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 17.
(9) J. COLONGE et J. GRENET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 1306.

Université d'Aix-Marseille III,
Laboratoire
de Chimie organique appliquée,
place Victor-Hugo,
13331 *Marseille Cedex* 3.

CHIMIE ORGANIQUE. – *Détermination de la structure d'un déhydrodimère formé au cours de l'addition radicalaire du tétrahydrofuranne au propadiène.* Note (*) de **Evelyne Montaudon**, **Jean Thepenier** et **Robert Lalande**, présentée par M. Henri Normant.

Au cours de l'addition radicalaire du tétrahydrofuranne au propadiène, il se forme un déhydrodimère par couplage de deux radicaux identiques issus de l'attaque d'un radical α-tétrahydrofuryle sur l'atome de carbone central du propadiène; la structure de ce déhydrodimère est déterminée par spectroscopie.

Free radical addition of tetrahydrofurane to propadiene yields, among other products, a new dehydrodimer, the structure of which is analysed by spectroscopy. α-tetrahydrofuryl radicals add to central carbon atom of propadiene and the resulting radicals undergo symmetrical dimerization.

L'addition du tétrahydrofuranne (THF) au propadiène en présence de peroxyde de ditertiobutyle (PDTB) s'effectue par chauffage de 4 h à 160°C. Outre les composés d'addition 1/1 et 2/1 attendus ([1]), il se forme un déhydrodimère dont l'importance est fonction du rapport molaire THF/propadiène (tableau I).

TABLEAU I

Rapport molaire THF/propadiène.......	1/1	5/1	20/1	40/1
Déhydrodimère (%)....................	21	16	14	< 1

Ce produit peut être extrait du mélange d'addition par distillation ($E_{0,07}$ = 110-120°C) ou par chromatographie en phase vapeur préparative (colonne de « Carbowax 20 M »). Sa masse moléculaire et son analyse centésimale sont en accord avec une structure de déhydrodimère de la forme **1**, **2** ou **3**.

1 **2** **3**

Ces déhydrodimères sont susceptibles de se former par couplage des radicaux obtenus par attaque du radical α-tétrahydrofuryle sur l'atome de C central ou sur un des deux atomes de C terminaux du propadiène. Le problème de l'orientation de l'addition radicalaire aux dérivés alléniques n'étant pas encore entièrement élucidé, [([2]) et réf. citées], il est important de connaître la structure exacte de ce produit de la réaction.

Le spectre infrarouge – fréquences d'absorption à 3 200 cm^{-1} (f), 1 660 cm^{-1} (M), 910 cm^{-1} (FF) et 1 080 cm^{-1} (FF), caractéristiques de la présence des groupes $=CH_2$ et C–O–C – ne permet pas de choisir entre ces trois structures.

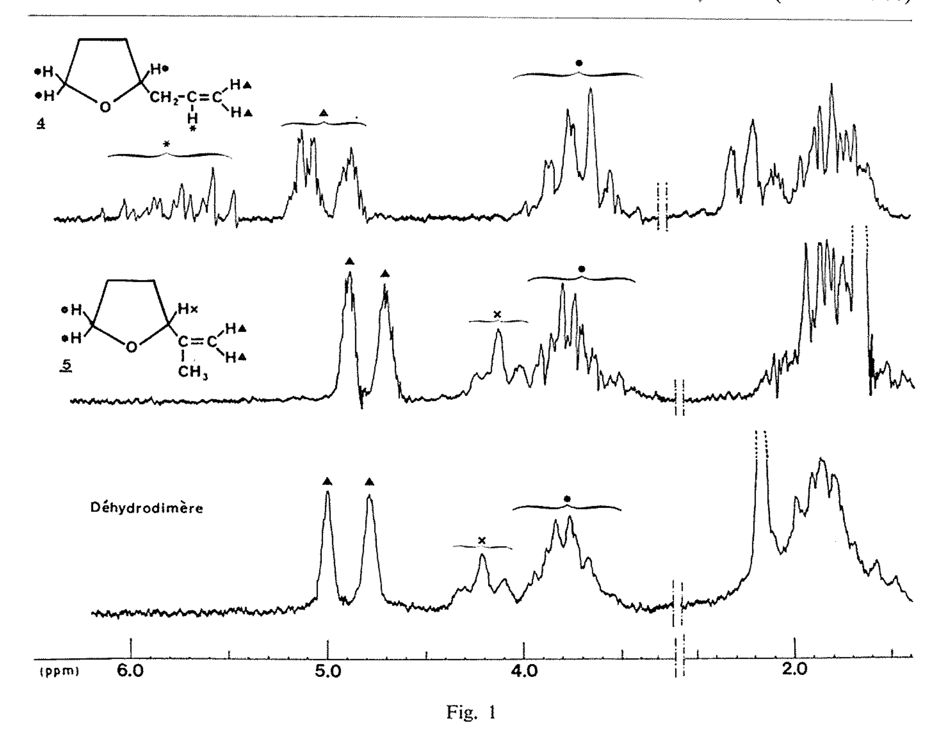


Fig. 1

Le spectre de masse semble être plutôt en faveur du déhydrodimère **1**. En effet, les pics les plus importants : 111 (85 %), 97 (55 %) et 71 (100 %) [pic de masse : 222 (11 %)] pourraient correspondre aux fragments.

CH_2 ⊕ $CH{=}CH_2$ et

⊕ ⊕

A partir du déhydrodimère **2**, une coupure conduisant au pic 111 paraît très défavorisée par la résonance du butadiène-1,3; de plus, **2** donnerait, par coupure en α de la double liaison, un pic important à 85 (CH_3, ⊕) et par réarrangement de Mac Lafferty, des pics à 70 et/ou 152. Quant à **3**, il donnerait les deux types de fragments. Or, nous n'observons pas les pics correspondants.

Le spectre RMN du proton (*fig.* 1) serait également plutôt en accord avec la structure **1**. En effet son allure se rapproche davantage de celle de l'isopropényl-2 tétrahydrofuranne, **5**, que de celle de l'allyl-2 tétrahydrofuranne **4**.

Le spectre RMN du carbone-13 ([3]) apporte une confirmation irréfutable en faveur de la structure **1**, rendue possible par la comparaison avec les spectres de **4** et de **5**.

Par découplage large bande on constate que la molécule de déhydrodimère est parfaitement symétrique puisqu'on enregistre seulement sept singulets; ceci permet d'éliminer la structure **3**.

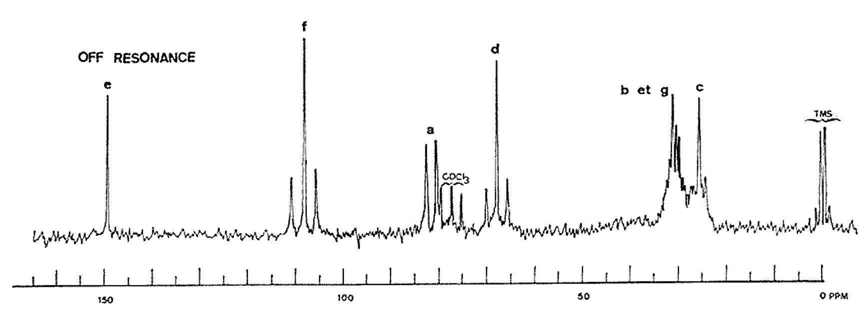


Fig. 2

Par « off-resonance », tous les atomes de carbone peuvent être repérés, à l'exception des carbones C_b et C_g du déhydrodimère, de même substitution et de déplacements chimiques très voisins (*fig.* 2). Les déplacements chimiques par rapport au TMS des différents atomes de carbone de **4**, **5** et du déhydrodimère sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II

Produit	Déplacement chimique par rapport au TMS (10^{-6})						
	C_a	C_b	C_c	C_d	C_e	C_f	C_g
4 (2-tétrahydrofuryl-CH_2-$CH=CH_2$; g e f)	78,70	30,98	25,87	67,80	135,36	116,61	40,29
5 (2-tétrahydrofuryl-C(H_x)-C(=CH_2)-CH_3)	82,02	30,78	25,98	68,24	145,52	109,77	18,09
1 [2-tétrahydrofuryl-C(H_x)(C=CH_2)-CH_2-]$_2$ ou **2** [2-tétrahydrofuryl-CH_2-C(=CH_2)-]$_2$	81,41	30,35 ou 31,14	25,80	68,06	149,41	108,31	31,14 ou 30,35

Par découplage sélectif, on constate que le carbone C_a du déhydrodimère est situé en α de l'oxygène et de la double liaison. En effet, si on irradie à la fréquence de résonance de l'hydrogène H_X, mesurée sur le spectre du proton (*fig.* 1), le signal de C_a se réduit à un singulet fin d'intensité accrue; ceci n'est pas compatible avec la structure **2**.

La spectroscopie RMN^{13}C nous permet donc d'affirmer que la structure du déhydrodimère mis en évidence dans la réaction d'addition radicalaire est celle du ditétrahydrofuryl-2.5 hexadiène-1.5. Celui-ci est donc issu d'une attaque du radical α-tétrahydrofuryle sur l'atome de carbone central du propadiène.

(*) Séance du 7 février 1977.

(1) A paraître.

(2) E. Montaudon, J. Thepenier et R. Lalande, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1223.

(3) Les spectres sont enregistrés sur un spectromètre « Bruker WP 60 » fonctionnant à 15,08 MHz.Le solvant utilisé est $CDCl_3$ contenant 5 % de TMS.

(4) L'enregistrement et l'interprétation des spectres de masse et du carbone-13 sont dus à MM. Bourgeois et Petraud.

École nationale supérieure de Chimie,
Chimie appliquée,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Analyse cinétique d'une réaction chimique oscillante entretenue.* Note (*) de **Christian Vidal, Jean-Claude Roux** et **Annie Rossi**, transmise par M. Adolphe Pacault.

On montre comment l'étude expérimentale d'une structure dissipative temporelle dans un réacteur ouvert alimenté en continu permet de dégager la contribution de la réaction chimique à la variation périodique des concentrations. L'information ainsi obtenue pourrait servir de base à une classification des espèces chimiques suivant le rôle joué dans ce type de phénomène.

In an open reactor continuously fed with reactants we show that the chemical reaction contribution to the periodical variation of concentrations can be inferred from experimental results. Thus a classification of the chemical species involved could be proposed according to their place in this kind of phenomena.

La nécessité de forger des instruments d'analyse appropriés à l'étude des systèmes chimiques dissipatifs apparaît de plus en plus clairement.

Il s'agit, d'une part, de techniques expérimentales ([1]) ou d'appareillages ([2]) conçus spécifiquement et, d'autre part, d'un vocabulaire adapté à la description des phénomènes observés [([3]), ([4]), ([5])].

Quelques systèmes chimiques, du reste peu nombreux ([3]), présentent sous certaines conditions des oscillations temporelles du type cycle limite. Cependant, la réalisation expérimentale d'un véritable cycle limite dans ces systèmes n'a pu être obtenue qu'à l'aide d'un réacteur ouvert, alimenté en continu de manière à maintenir en permanence l'écart à l'équilibre. Si la thermorégularisation du réacteur est suffisamment efficace pour que les oscillations observées ne puissent être imputées à des effets thermocinétiques, dont l'ingéniérie offre de nombreux exemples connus depuis longtemps, le cycle limite est bien de nature purement chimique. Une étude détaillée de ce problème est actuellement en cours, mais les relevés préliminaires de température à l'intérieur du réacteur montrent d'ores et déjà que les variations de ce paramètre — de l'ordre de quelques centièmes de degré — ne sauraient entraîner de modification appréciable des constantes de vitesse.

La mesure d'une propriété P du système permet d'obtenir la concentration d'une espèce chimique R présente dans le milieu quand existe une relation connue entre P et R ([6]). Suivant les cas, l'observation est directe, ou bien récurrente sur une succession de cycles lorsque le signal doit être dégagé d'un bruit important ([7]). Si la propriété P dépend simultanément de plusieurs espèces, il convient d'isoler l'influence de chacune d'entre elles. Ainsi en spectrophotométrie d'absorption, il faut mesurer la densité optique du milieu à plusieurs longueurs d'onde de manière à séparer la contribution des diverses espèces en présence ([7]). Au bout du compte, on obtient la variation de concentration au cours du temps de l'espèce au sein du réacteur, soit

$$R = f\left[P(t)\right] = g(t).$$

La fonction $g(t)$ dépend à la fois du système chimique considéré et des conditions de fonctionnement du réacteur. En prenant pour unité de volume le volume — constant —

du réacteur, la concentration devient une variable extensive pour laquelle le principe de conservation de la masse permet d'écrire l'équation de bilan

$$\delta R = \delta_i R + \delta_e R,$$

δ étant une variation, les indices *i* et *e* se référant respectivement à la variation produite à l'intérieur du réacteur et aux échanges avec le milieu extérieur. Pendant un intervalle de temps *dt* :

$$\frac{dR}{dt} = \left(\frac{dR}{dt}\right)_{RC} + \left(\frac{dR}{dt}\right)_{EE},$$

dR/dt, variation de R dans le réacteur; $(dR/dt)_{RC}$, variation de R produite par les réactions chimiques; $(dR/dt)_{EE}$, variation de R résultant des échanges avec le milieu extérieur.

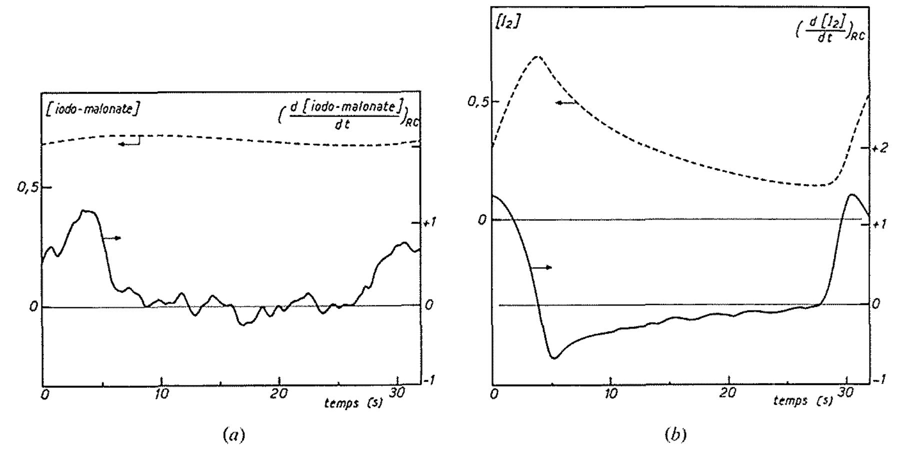


Fig. 1. — Concentration (- - -) et vitesse de la réaction chimique (——) : (*a*) [iodo-malonate], 10^{-3} mole.l^{-1}; $(d\,[\text{iodo-malonate}]/dt)_{RC}$, 10^{-5} mole.l^{-1}.s^{-1}; (*b*) $[I_2]$, 10^{-4} mole.l^{-1}; $(d\,[I^2]/dt)_{RC}$, 10^{-5} mole.l^{-1}.s^{-1}.

Le dernier terme doit tenir compte de tous les échanges de matière (entrée et sortie). A cet égard la situation peut être parfois complexe lorsque un flux intéresse une autre phase que la phase réactionnelle. Ceci est le cas, notamment, pour les réactions de Belousov-Zhabotinsky et de Bray (ou de Briggs et Rauscher) qui ont lieu en phase liquide, mais donnent naissance à un gaz : CO_2 ou O_2. Quoi qu'il en soit, il est en général possible de déterminer la fonction

$$\left(\frac{dR}{dt}\right)_{EE} = h\,[R] = h\,[g(t)],$$

de telle sorte que

$$\left(\frac{dR}{dt}\right)_{RC} = g'(t) - h\,[g(t)].$$

Par conséquent, connaissant la fonction $h\,[R]$, il suffit de calculer $h\,[g(t)]$ et la dérivée de la fonction $g(t)$ déterminée expérimentalement pour obtenir la vitesse de la réaction chimique relative à une espèce R.

Les résultats auxquels on aboutit de la sorte au cours de l'étude de la réaction de Briggs et Rauscher apparaissent sur les figures 1 et 2 qui présentent, pour quatre espèces, la variation au cours d'un cycle de la concentration dans le réacteur et celle de la vitesse de la réaction chimique.

La détermination par voie spectrophotométrique de l'iodo-malonate, I_2 et I_3^- a été exposée par ailleurs ([7]). Celle de l'ion I^- a été effectuée par mesure du potentiel électro-

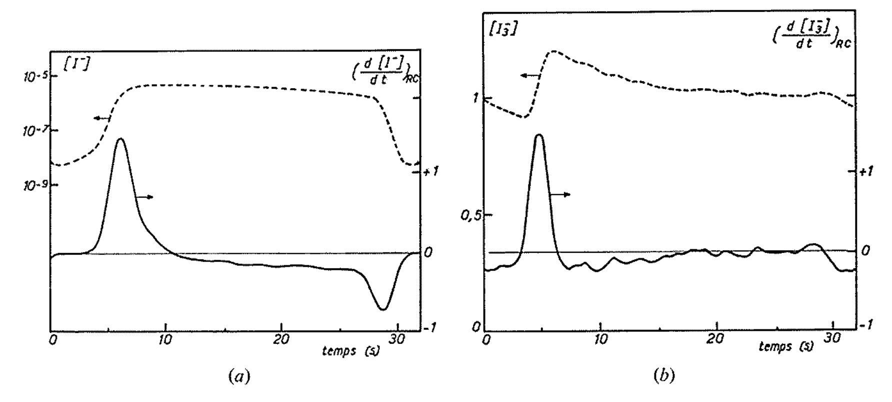


Fig. 2. — Concentration (- - -) et vitesse de la réaction chimique (——) :
(a) $[I^-]$; ion g.l^{-1}; $(d[I^-]/dt)_{RC}$, 10^{-6} ion g.$l^{-1}.s^{-1}$;
(b) $[I_3^-]$, 10^{-6} mole.l^{-1}; $(d[I_3^-]/dt)_{RC}$, 10^{-7} mole.$l^{-1}.s^{-1}$.

chimique d'une électrode spécifique à cristal de AgI, préalablement étalonnée. A ce sujet, il faut souligner que ce type d'électrode ne vérifie plus l'équation de Nernst pour des concentrations en ions I^- inférieures à 10^{-7} ion.g. l^{-1} ([8]), de telle sorte qu'en dessous de cette valeur le potentiel indique seulement le sens mais non l'amplitude des variations.

Le simple examen des courbes de vitesse met immédiatement en évidence les différents domaines du cycle au cours desquels il y a production ou consommation d'une espèce par la réaction chimique. Ce type d'information est indubitablement précieux pour la construction d'un schéma réactionnel réaliste. De plus, la forme des courbes peut être analysée à la lumière des propositions de Sharma et Noyes ([4]) ou de celles de Franck ([5]). A cet égard, l'iodo-malonate est un produit de la réaction que l'on peut classer parmi les espèces principales (major reactant), dont le rôle est de maintenir le système éloigné de son état d'équilibre. Vitesse de formation quasi nulle pendant la majeure partie du cycle, concentration relativement élevée, amplitude de variation faible (*fig.* 1 *a*) sont des éléments caractéristiques. L'iode est la seule espèce pour laquelle une phase de destruction rapide succède sans transition à une phase de production importante. En l'absence de tout critère de classement rigoureux, on ne peut affirmer que l'iode soit une espèce déterminante au sens de Sharma et Noyes (phase determining intermediate). Cependant, la propriété relevée ci-dessus semble la rattacher à cette catégorie. En revanche, il n'est pas douteux que l'iode soit du genre « recovery » au sens de Franck et appartienne donc à une boucle de rétroaction négative (*fig.* 1 *b*).

La figure 2 montre que I^- et I_3^- sont typiquement des espèces commutées (switched intermediate). Toutefois une nette différence, non seulement d'un ordre de grandeur

entre valeurs absolues, mais surtout dans l'allure des courbes, les sépare. L'espèce I^- est commutée deux fois au cours d'un cycle (*fig.* 2 *a*), propriété caractéristique de ce que Franck dénomme une variable à déclenchement (trigger variable). Il s'agit donc d'une espèce engagée dans une boucle de rétroaction positive qui, à ce titre, joue un rôle essentiel dans le cycle limite. Aussi ne paraît-il pas justifié de la qualifier de couplée (coupled intermediate) au contraire de I_3^-. En effet, cette dernière espèce, toujours en concentration très faible, est commutée une seule fois, semble-t-il, ce qui ne permet pas de la classer parmi les variables à déclenchement, c'est-à-dire parmi les espèces impliquées dans une boucle de rétroaction (*fig.* 2 *b*). Elle ne joue sans doute pas un rôle capital dans la périodicité du phénomène.

Les résultats rapportés fournissent donc des informations précises sur l'évolution de la réaction chimique au cours d'un cycle, informations nécessaires à la mise sur pied d'un schéma réactionnel satisfaisant. Cette méthode d'analyse est actuellement appliquée à l'étude des réactions de Belousov-Zhabotinsky et de Bray. Un nombre plus important de données devrait permettre de dégager des critères précis de classement des espèces chimiques en trois catégories : principales, dépendantes, déterminantes, ces dernières étant les seules à intervenir directement dans le cycle limite.

(*) Séance du 28 février 1977.

(1) A. Winfree, *Sc. Amer.*, 280, 1974, p. 82.

(2) A. Pacault, P. de Kepper et P. Hanusse, *Comptes rendus*, 280, série B, 1975, p. 157; A. Pacault, P. de Kepper P. Hanusse et A. Rossi, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975; p. 215; J. C. Roux, S. Sanchez et C. Vidal, *Comptes rendus*, 282, série B, 1976, p. 451.

(3) A. Pacault, P. Hanusse, P. de Kepper, C. Vidal et J. Boissonade, *Accounts Chem. Res.*, 9, 1976, p. 438.

(4) K. Sharma et R. Noyes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 4345.

(5) U. Franck, *Faraday Symposia of the Chemical Society*, n° 9, 1974, p. 137.

(6) La lettre R est utilisée indifféremment pour désigner l'espèce ou sa concentration.

(7) J. C. Roux et C. Vidal, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 293.

(8) J. Woodson et H. Liebhafsky, *Anal. Chem.*, 41, 1969, p. 1894.

Centre de Recherche Paul-Pascal,
Domaine Universitaire,
33405 *Talence Cedex.*

CATALYSE. — *Empoisonnement par le sulfure d'hydrogène des catalyseurs* Ni/SiO_2 *étudié par méthode magnétique et chimisorption du monoxyde de carbone.* Note (*) de **Ching-Fai Ng** et **Guy-Antonin Martin**, présentée par M. Paul Laffitte.

La baisse de l'aimantation à saturation du nickel, au cours de l'adsorption du sulfure d'hydrogène par petites quantités successives à 300 K, montre que le gaz se fixe d'abord sur les atomes de nickel superficiel sous une forme mettant en jeu 4 liaisons par molécule adsorbée. Le monoxyde de carbone s'adsorbe sur la fraction de surface métallique restée libre et les caractéristiques de la liaison Ni-CO sont les mêmes que celles observées sur nickel non empoisonné. Après saturation de la couche extérieure de nickel par H_2S, il y a fixation de ce gaz par les couches plus profondes sous une autre forme chimique.

Increments of hydrogen sulfide are admitted to Ni-SiO_2 *catalysts at* 300 K. H_2S *is first adsorbed on superficial* Ni *atoms, involving* 4 *bonds. The quantity of carbon monoxide subsequently adsorbed on these partially poisoned catalysts decreases as the quantity of poison increases:* CO *chemisorption takes place on the remaining free nickel surface, and the characteristics of the* CO-Ni *bond are similar to those observed for pure nickel. After saturation of the external layer of nickel by* H_2S, *this gas reacts with deeper layers of nickel and the bond number involved is different from that observed for the first layer, indicating a change in the nature of adspecies.*

Les catalyseurs de nickel partiellement empoisonnés par le soufre ont des propriétés différentes de celles du nickel pur : ils sont sélectifs pour l'hydrogénation du butadiène ou de l'acétylène en éthyléniques correspondants, du nitrobenzène en aniline [(1) à (5)], et semble-t-il, du benzène en cyclohexène, De plus, certaines expériences [(6), (7)] indiquent que l'hydrogénation de CO par ce catalyseur conduit à des hydrocarbures plus lourds que le méthane, gaz qui est obtenu sélectivement sur nickel pur. Un certain nombre de travaux ont été consacrés à l'étude de l'interaction entre le soufre et le nickel soit sous forme de surfaces bien définies [(8), (9)], soit sous forme de poudres supportées [(10) à (13)]. Toutefois, dans ce dernier cas, les résultats sont encore fragmentaires, et le but, de cette Note est d'apporter un certain nombre d'informations complémentaires sur l'empoisonnement des catalyseurs Ni-SiO_2 par le sulfure d'hydrogène.

Le catalyseur étudié est préparé par réduction sous hydrogène à 920 K pendant 4 h d'un ascendant à 15 p. cent de nickel (15), préalablement aggloméré sous 2 t/cm^2, de forme cylindrique et pesant environ 0,15 g. La réduction est suivie d'un dégazage à 670 K pendant 2 h. La dimension moyenne des grains de Ni mesurée par méthodes magnétiques (16) est proche de 5,4 nm, valeur en bon accord avec celle déduite de la mesure du volume de H_2 chimisorbe à 300 K sous 100 Torr (34 ml TPN/g Ni).

La chimisorption des gaz (H_2S, CO) sur le nickel provoque une baisse de l'aimantation à saturation M_s du métal, qui peut donner des informations sur la façon dont le gaz est chimisorbé. En particulier, comme le suggère Selwood (14), il est possible de calculer le « nombre de liaisons » n, en admettant que tout atome de métal lié à l'adsorbat cesse de participer au ferromagnétisme ($n = \alpha/\mu$, α est la baisse d'aimantation à saturation par molécule adsorbée, et μ le moment d'un atome de nickel). Les techniques expérimentales mises en œuvre pour mesurer la baisse d'aimantation sont les mêmes que celles décrites précédemment [(15), (16)] et font appel en particulier à un dispositif de mesure d'aimantation dans des champs modérés (21 kOe) à diverses températures.

La courbe liant l'aimantation du nickel au volume de sulfure d'hydrogène adsorbé à 300 K est représentée sur la figure 1. La partie initiale de la courbe est approximati-

vement linéaire et la pente est de 2,4 magnétons de Bohr (μ_B) par molécule adsorbée. Il lui correspond un nombre de liaisons voisin de 4, valeur en bon accord avec celle observée par Den Besten et Selwood ([10]). L'espèce de surface est notée Ni_4, H_2S. Au-delà de 20 ml TPN/g Ni, la pente de l'isotherme magnétique devient plus faible, ce qui indique un changement dans la nature de la liaison entre H_2S et Ni.

Les résultats relatifs à la chimisorption de CO sur les catalyseurs partiellement empoisonnés sont résumés sur la figure 2. Le volume de CO adsorbé sous 1 Torr à 300 K décroît quand la quantité de sulfure d'hydrogène préalablement adsorbé croît, pour s'annuler quand cette dernière est proche de 20 ml TPN/g Ni. L'adsorption de CO ne semble donc pas se faire sur les combinaisons Ni, H_2S, mais paraît restreinte au nickel non affecté

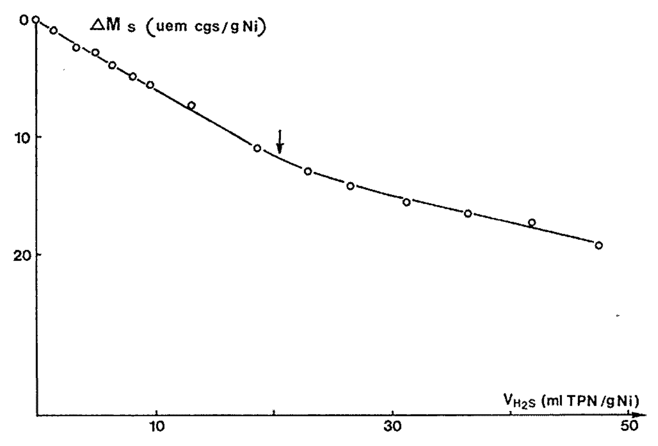


Fig. 1. — Variations de l'aimantation à saturation de Ni ($\Delta\sigma_s$) en fonction du volume de H_2S fixé (V_{H_2S}) à 300 K.

par l'adsorption de H_2S. La baisse d'aimantation à saturation par molécule de CO chimisorbé reste remarquablement constante jusqu'à un taux d'empoisonnement de 30 p. cent, indiquant que le rapport de concentration entre les espèces adsorbées linéaires et pontées, très sensibles à l'environnement immédiat du nickel [([15]), ([16])], reste inchangé. Tout se passe donc comme si une partie de la surface de nickel était totalement empoisonnée par H_2S, l'autre partie n'étant en rien affectée par cette adsorption. Ce résultat pourrait s'interpréter en tenant compte des résultats de Richardson ([12]) qui a montré que l'empoisonnement des catalyseurs de nickel par des mélanges H_2, H_2S se fait par un front progressant à travers le lit catalytique. Dans notre cas, la partie la plus externe de l'échantillon serait complètement empoisonnée par H_2S sous forme de Ni_4, H_2S, la partie interne sur laquelle se fixerait CO demeurant vierge. Une autre hypothèse possible est que la progression de ce front se fasse sur chaque grain de nickel à partir d'un ou plusieurs germes par grain, pour former une phase adsorbée bidimensionnelle [([8]), ([9])]; ces deux possibilités ne s'excluent d'ailleurs pas. D'un point de vue pratique, cette étude montre qu'il est possible d'estimer la surface métallique libre par chimisorption de CO [la chimisorption de O_2 semble également donner de bons résultats ([13])].

Nos expériences permettent également d'apporter quelques éclaircissements sur le nombre de couches de nickel concernées par la fixation de H_2S. Après saturation de la

surface par ce gaz, la baisse d'aimantation à saturation enregistrée est approximativement double de celle observée lorsque l'on sature par H_2. Si nous admettons que cette dernière est due au fait que tous les atomes de nickel de surface cessent de participer au ferromagnétisme, nous pouvons déduire que l'effet double observé dans le cas de H_2S correspond à une fixation globale sur une moyenne de deux couches. Par ailleurs, la baisse d'aimantation correspondant à la partie initiale linéaire de l'isotherme magnétique

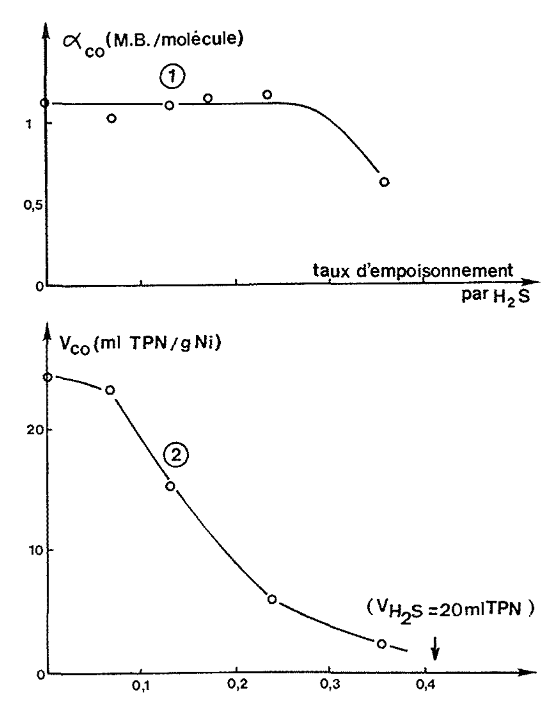


Fig. 2. — Courbe 1, baisse d'aimantation à saturation par molécule de CO chimisorbé, en fonction du taux d'empoisonnement par H_2S (rapport du volume de H_2S adsorbé et du volume adsorbé à la saturation); courbe 2, volume de CO chimisorbé en fonction du taux d'empoisonnement en H_2S.

d'adsorption de H_2S (délimitée sur la figure 2 par l'origine et la flèche, d'abscisse 20 ml TPN/g Ni) est approximativement égale à celle observée après saturation de la surface par H_2. Ceci suggère que le point repéré par la flèche sur la figure 1 correspond à la saturation de la première couche de nickel, ce qui est en bon accord avec le fait que CO n'est pratiquement plus chimisorbé au-delà de ce taux d'empoisonnement.

H_2S commence donc vraisemblablement par se fixer sur 4 atomes superficiels de nickel, puis, lorsque la première couche de nickel est saturée, il y a fixation sous une autre forme, mettant en jeu les couches plus profondes du métal. Ce travail se poursuit actuellement par l'étude de l'adsorption de gaz autres que CO, tels que C_6H_6 et C_2H_2, pour lesquels l'hydrogène provenant de l'empoisonnement par H_2S semble jouer un rôle important.

(*) Séance du 7 février 1977.

(1) W. J. Kirkpatrick, *Advances in Catalysis*, 3, 1951, p. 329.
(2) A. Takenchi, K. Tanaka et K. Miyahara, *Chem. Lett.*, 171, 1974, p. 411.
(3) K. Morikawa, T. Shirasaki et M. Okada, *Advances in Catalysis*, 20, 1969, p. 131.
(4) M. M. Johnson, G. P. Nowack et D. C. Tabler, *J. Catalysis*, 27, 1972, p. 397.
(5) F. Nozaki et R. Adachi, *J. Catalysis*, 40, 1975, p. 166.
(6) R. A. Dalla Betta, A. G. Piken et M. Shelef, *J. Catalysis*, 40, 1975, p. 173.
(7) A. K. Galwey, *J. Catalysis*, 2, 1963, p. 176.
(8) J. Oudar, *Reaction Kinetics in Heterogeneous Systems*, Elsevier, 1975, p. 314.
(9) M. Perdereau et J. Oudar, *Surface Sc.*, 20, 1970, p. 80.
(10) I. E. Den Besten et P. W. Selwood, *J. Catalysis*, 1, 1962, p. 93.
(11) G. Blyholder et D. O. Bowen, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 1288.
(12) J. T. Richardson, *J. Catalysis*, 21, 1971, p. 130.
(13) G. D. Lyubarskii, L. B. Avdeeva et N. V. Kulkova, *Kinetika i Kataliz*, 3, 1962, p. 123.
(14) P. W. Selwood, *Chemisorption and Magnetization*, Academic Press, New York, 1975.
(15) J. A. Dalmon, M. Primet, G. A. Martin et B. Imelik, *Surface Sc.*, 50, 1975, p. 95.
(16) M. Primet, J. A. Dalmon et G. A. Martin, *J. Catalysis*, 46, 1977, p. 25.

C. F. N. :
Department of Chemistry,
University of Hong-Kong,
Pokfulam Road,
Hong-Kong;

G. A. M. :
Institut de Recherches sur la Catalyse,
C.N.R.S.,
79, *boulevard du* 11-*Novembre* 1918,
69626 *Villeurbanne Cedex.*

CATALYSE. — *Mise en évidence d'un mécanisme monofonctionnel pour l'isomérisation du pentane normal sur alumine chlorée.* Note (*) de **Alain Roumegous, Jean-Pierre Franck** et **Roger Montarnal**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'isomérisation du pentane normal a été étudiée à 150°C sur catalyseurs à base d'alumine hyperchlorée avec et sans platine. En absence de platine l'existence d'une activation monofonctionnelle a pu être mise en évidence, activation qui subsisterait en présence de platine comme le montrent les résultats expérimentaux et une approche théorique du problème.

Pentane isomerization has been studied at 150°C on platinum on chlorinated alumina and chlorinated alumina alone. Without platinum an acid-catalysed mechanism has been evidenced. In the case of platinum on chlorinated alumina catalysts one seems justified in considering that platinum is only a catalyst stabilizer avoiding coke deposit; therefore such catalysts would act at 150°C as purely acid-catalysts.

L'isomérisation des paraffines à cinq et six atomes de carbone présente un grand intérêt industriel lié à l'amélioration des qualités antidétonantes des essences.

Selon le type de catalyseur mis en œuvre, deux mécanismes distincts, impliquant tous deux l'intervention de carbocations, doivent être invoqués :

— un mécanisme « monofonctionnel » sur catalyseurs très acides [$(AlCl_4^-)H^+$ ou $(SbF_6^-)H^+$ par exemple] et actifs à basse température (inférieure à 100°C). Dans ce cas l'étape lente de la réaction est l'abstraction d'un ion hydrure donnant lieu à la formation des carbocations intermédiaires dont l'isomérisation est rapide ([1]);

— un mécanisme « bifonctionnel » sur catalyseurs solides, actifs à plus haute température (supérieure à 250°C), possédant outre une fonction acide, une fonction hydrogénante-déshydrogénante apportée par un métal (platine ou palladium sur alumines, silice-alumines ou zéolithes par exemple). Dans ce cas, l'étape lente est l'isomérisation du carbocation formé selon deux étapes rapides : formation d'une oléfine sur le métal puis transformation en carbocation sur le site acide ([2]).

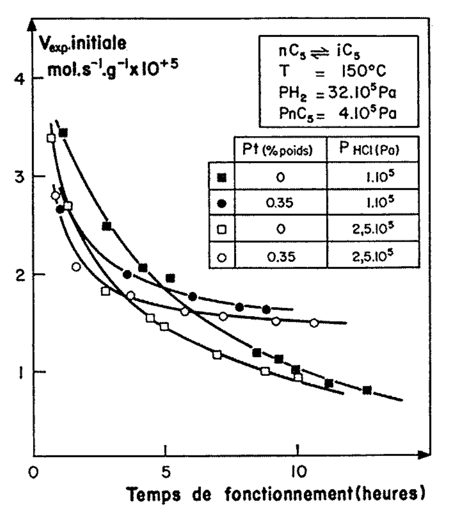
Nous avons réalisé l'isomérisation du pentane normal vers 120-150°C, sous pression partielle d'hydrogène, avec un catalyseur platine sur alumine dont l'acidité est considérablement exaltée par une chloration particulière et l'emploi d'acide chlorhydrique comme cocatalyseur ([3]).

L'objectif de ce travail a consisté à déterminer si ce type de catalyseur agit selon un mécanisme bifonctionnel, ou au contraire monofonctionnel comme le laisserait supposer d'autres résultats obtenus en absence du cocatalyseur acide chlorhydrique ([4]); auquel cas le platine, en présence d'hydrogène, ne ferait qu'hydrogéner les précurseurs de coke.

Pour tenter de répondre à cette question, nous avons fait varier la teneur en platine du catalyseur et effectué une expérimentation comparative avec et sans platine.

Méthode expérimentale. — Le catalyseur sans platine était constitué par une alumine êta de 300 m^2/g imprégnée par du sesquichlorure d'éthylaluminium puis traitée par du chlorure d'hydrogène ([5]). L'alimentation continue en chlorure d'hydrogène a été obtenue soit par décomposition en présence d'hydrogène de tétrachlorure de carbone sur un catalyseur platine sur alumine α (7 m^2/g), non actif en isomérisation et placé en amont du catalyseur étudié, soit par injection directe de chlorure d'hydrogène. Pour l'obtention du

catalyseur avec platine, l'alumine était préalablement imprégnée selon une méthode classique d'échange avec de l'acide hexachloroplatinique ([6]), séchée et calcinée sous air à 450°C, puis soumise à un traitement à l'hydrogène à 450°C pour réduire le platine. Des précautions strictes ont été prises en ce qui concerne la purification des réactifs, pour éliminer en particulier toutes traces d'eau et d'oléfine. Les recettes liquide et gaz sont analysées par chromatographie en phase gazeuse.



Évolution de la vitesse initiale d'isomérisation pour les catalyseurs avec et sans platine.

Résultats expérimentaux. — L'expérimentation comparative avec et sans platine a été effectuée pour deux pressions partielles d'acide chlorhydrique (1 et $2{,}5.10^5$ Pa) afin de mieux assurer les résultats, par ailleurs très reproductibles. La figure présente les performances obtenues, exprimées en terme de vitesse initiale ([7]). L'activité isomérisante se manifeste en absence de platine, mais elle décroît régulièrement en fonction du temps. En présence de platine l'activité initiale est comparable et diminue également, mais se stabilise vers un palier ou pseudo palier au bout d'une dizaine d'heures. L'expérimentation a montré par ailleurs que le « palier » d'activité garde la même valeur quand le taux de platine varie de 0,1 à 1 p. cent en poids.

Discussion. — L'activité observée en absence de platine prouve que l'isomérisation selon un mécanisme monofonctionnel peut être réalisée à 150°C par l'alumine « hyperchlorée » employée seule. La décroissance d'activité résulte de la formation de « coke » par suite de l'intervention des réactions de transfert d'hydrogène. La stabilisation des performances apportée par le platine s'interpréte de façon classique par l'hydrogénation, sous pression d'hydrogène, des précurseurs de coke. La question de principe qui se pose est de savoir si le platine apporte en outre une contribution à l'activité globale, par intervention supplémentaire d'un processus bifonctionnel. La valeur voisine des activités initiales avec et sans platine conduit à éliminer cette dernière possibilité.

Il est intéressant par ailleurs d'attirer l'attention sur un argument théorique contribuant à éliminer ici l'intervention d'un mécanisme bifonctionnel. Nous rappellerons d'abord pour cela l'absence de variation des performances en palier quand le pourcentage de platine varie de 0,1 à 1 p. cent en poids. Ceci montre, soit que le platine n'intervient pas dans l'isomérisation, soit que dans le mécanisme bifonctionnel qu'il introduit, l'équilibre thermodynamique de déshydrogénation-hydrogénation est pratiquement réalisé [8], c'est-à-dire que

$$v_{exp} = v_{D_{(e-\varepsilon)}} - v_{H_{(e-\varepsilon)}}, \qquad \text{avec} \quad v_{D_e} = v_{H_e} \gg v_{exp};$$

v_{exp} étant la vitesse expérimentale, v_D et v_H les vitesses de déshydrogénation et d'hydrogénation considérées à l'équilibre (e) ou très près de l'équilibre ($e-\varepsilon$). Or il est possible d'estimer la valeur de v_{H_e} pour la comparer à v_{exp}. Nous considérerons pour cela l'expression cinétique classique pour l'hydrogénation des oléfines

$$v_H = k_H \frac{b_0 P_0}{1 + b_0 P_0} P_{H_2}$$

(k_H constante de vitesse, b_0 coefficient d'adsorption de l'oléfine dont la pression partielle est P_0). Cette expression, appliquée au voisinage de l'équilibre thermodynamique, pour lequel

$$K_D = \frac{P_{0_e} P_{H_{2e}}}{P_{P_e}}$$

(K_D constante thermodynamique de déshydrogénation, P_P pression partielle de paraffine), s'écrit :

$$v_{H_e} = \frac{k_H b_0 K_D P_{P_e}}{1 + (b_0 K_D P_{P_e}/P_{H_{2e}})}.$$

A 150°C K_D est de l'ordre de $1,5.10^{-3}$ Pa ($1,5.10^{-8}$ atm) pour les pentènes à l'équilibre. A partir des données de la littérature, il est possible d'attribuer à k_H, pour le catalyseur à 0,35 p. cent de platine utilisé ici à 150°C, la valeur

$$k_H = 10^{-7}\,\text{mol.s}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{Pa}^{-1} \qquad (10^{-2}\,\text{mol.s}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{atm}^{-1}).$$

Dans nos conditions expérimentales P_{P_e} est très voisin de P_P initial qui est égal à 4.10^5 Pa (4 atm) et $P_{H_{2e}} = 32.10^5$ Pa (32 atm). D'où

$$v_{H_e} = \frac{6.10^{-5} b_0}{1 + 2.10^{-4} b_0}\,\text{mol.s}^{-1}.\text{g}^{-1}.$$

Comme $v_{exp} = 1,5.10^{-5}$ mol.s^{-1}.g^{-1}, la valeur de v_{H_e} n'atteint v_{exp} que pour une valeur de b_0 au moins égale à 0,25 Pa^{-1} ($2,5.10^4$ atm^{-1}). Cette valeur de b_0 est très élevée car elle permettrait d'approcher de la saturation pour $P_0 = 4$ Pa (4.10^{-5} atm), valeur obtenue en écrivant que $b_0 P_0 = 1$. Or s'il est bien connu que le coefficient d'adsorption des oléfines est très grand à basse température, une valeur aussi élevée paraît exclue à 150°C, ce qui rend impossible l'intervention d'un mécanisme bifonctionnel.

CONCLUSION. — L'utilisation d'une alumine très acide, selon le mode de préparation utilisé, permet sans ambiguïté la manifestation d'un mécanisme monofonctionnel.

Dans le cas d'un dépôt préalable de platine, il semble justifié de considérer que celui-ci n'intervient que pour hydrogéner les précurseurs de coke et stabiliser ainsi le catalyseur sans participer à l'acte catalytique proprement dit; de tels catalyseurs fonctionneraient donc à 150°C selon un mécanisme monofonctionnel.

(*) Séance du 7 mars 1977.

(1) H. S. BLOCH, H. PINES et L. SCHMERLING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 153.
(2) J. H. SINFELT, H. HURWITZ et J. C. ROHRER, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 892.
(3) J. P. FRANCK, G. MARTINO et B. TORCK, Brevet français 2.206.124.
(4) J. J. GARCIA, *Thèse*, Poitiers, 1974.
(5) A. ROUMEGOUS, J. P. FRANCK et J. F. LE PAGE (à paraître).
(6) J. P. BRUNELLE et A. SUGIER, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1545.
(7) A. ROUMEGOUS, *Thèse*, Paris, 1977.
(8) F. CHEVALIER, M. GUISNET et R. MAUREL, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 3.

Laboratoires
de l'Institut français du Pétrole,
1 *et* 4, *avenue de Bois-Préau,*
92506 *Rueil-Malmaison.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Considération sur la génération photogalvanique de l'hydrogène.*

Note (*) de **Philippe Cappelle, Marc de Backer, Olivier de Witte, Georges Feuillade** et **Gérard Lepoutre**, présentée par M. Georges Champetier.

L'observation d'une photogénération d'hydrogène à partir de l'eau, en présence de phtalocyanine de zinc soluble, amène à définir un critère de sélection des photosensibilisateurs, basé sur l'existence de complexes métalliques de basse valence.

Photogeneration of hydrogen from water has been observed in the presence of soluble zinc phtalocyanine. From this study, criteria for the selection of photosensitive catalysts based on the existence of lower valency metal complexes are defined.

PRINCIPE. — Le principe de la génération d'hydrogène par voie photogalvanique a récemment été décrit ([1]). Il repose sommairement sur la série des réactions suivantes :

(A) $$P + h\nu \rightarrow P^*,$$

(B) $$P^* + H_2O \rightarrow P^+ + 1/2\,H_2 + OH^- \quad \text{ou} \quad P^* + H^+ \rightarrow P^+ + 1/2\,H_2,$$

(C) $$P^+ + e^-\,(\text{cathode}) \rightarrow P.$$

Le photosensibilisateur P transfère, après excitation (P^*), un électron à une molécule d'eau ou à un proton, selon le pH, avec dégagement d'hydrogène et création d'une forme oxydée P^+; P est régénéré par réduction cathodique de P^+. La « fermeture » du cycle s'effectue par couplage avec un photosystème oxydant dégageant de l'oxygène dans des conditions parallèles. Le choix du photosensibilisateur P est soumis à des conditions de stabilité et d'activité qui seront précisées plus loin.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE. — Afin de sélectionner rapidement les photosensibilisateurs, nous avons appliqué à l'électrode collectrice de courant un cyclage voltampérométrique autour du potentiel de l'hydrogène dans la solution. La déformation des courbes $i - V\,(t)$ sous illumination met en évidence la variation éventuelle des concentrations P, P^*, P^+, H_2, l'indice d'une photoréduction effective de H_2O étant l'apparition d'une vague ou d'un pic cathodique dû nécessairement à la réaction (C) : $P^+ + e^- \rightarrow P$. La variation de la vitesse de balayage permet en principe d'étudier la cinétique du système [diffusion de P^+ en (C), durée de vie des formes excitées et transfert électronique en (B)]. Dans une première étape, nous nous sommes limités à un balayage lent (0,65 V/mn), compris entre $-0,5$ et $+1$ V par rapport au potentiel de l'hydrogène dans le même milieu (EH). L'électrode est formée de deux collecteurs de platine (2×20 cm^2) placés parallèlement, entre lesquels passe le faisceau lumineux créé par un projecteur quartz-iode de 250 W. L'électrolyte est constitué par une solution NaCl 1 M (pH 7) ou NaCl 0,1 M + HCl 0,1 M (pH 2), soit aqueuse, soit hydroalcoolique (alcool $\leqq 50\,\%$), selon la solubilité des colorants.

Cette cellule est reliée, par l'intermédiaire de ponts électrolytiques, d'une part à une électrode de référence au calomel, d'autre part à un compartiment auxiliaire renfermant de l'hydroquinone ou de la quinhydrone comme agent de dépolarisation durant le cyclage voltampérométrique. L'installation est placée en boîte à gant, sous balayage d'azote, et les électrodes de mesure sont prépolarisées sous -1 V/EH au pH du milieu, afin d'éliminer toutes traces de formes oxydantes.

Nature des photosensibilisateurs. — Les photosensibilisateurs ont été choisis dans plusieurs familles de colorants connus pour leur propriété de photo-excitation :

— phorphyrines et azaporphyrines : chlorophylle « Carlo Erba » et phtalocyanine de zinc tétrasulfonée préparée à partir de phtalocyanine de zinc « Eastman-Kodak »;

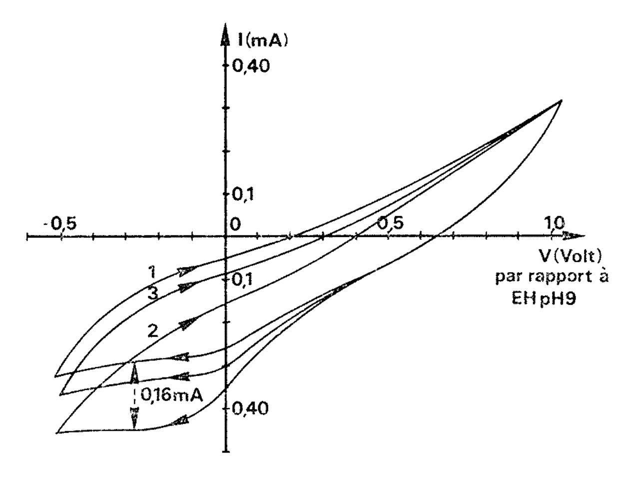
— dérivés du xanthène : pyronines G et B, rhodamines 6 G et B, Rose Bengale;

— phénazines : safranine « Bluish » et T, phénosafranine;

— acridines : orange, jaune et rouge d'acridine, flavine, acriflavine, proflavine;

— alloxazines : riboflavine;

— benzothiazoles : thioflavine T;



— cyanines : 33′ diéthylthiadicarbocyanine, 33′ diéthyl 44′ diphenylthiazolocarbocyanine, 33′ diéthyl 454′5′ dibenzothiacarbocyanine, sous forme iodure ou toluène sulfonate, ainsi que huit autres cyanines qui nous ont été fournies aimablement par MM. J. E. Starr et J. Bourdon (respectivement « Eastman-Kodak » et « Kodak-Pathé »).

Résultats. — Dans les limites de sensibilité (0,25 $\mu A/cm^2$), aucun photocourant n'a été détecté par la méthode voltampérométrique pour la majorité des composés précédents.

Une cyanine (33′ diéthylthiadicarbocyanine) a présenté un léger photocourant anodique, vers 0,72 V/EH pH 2, en milieu hydroalcoolique à 50 %, 0,1 NaCl-0,1 HCl (pH 2) à une concentration de 10^{-4} M. Cette photosensibilité, liée vraisemblablement à un processus de désactivation du type $P^* \rightarrow P^+ + e^-$ (anode), conduit à une dégradation irréversible du colorant qui vire du bleu au rouge; elle ne présente pas d'intérêt dans le cadre de ce travail.

La phtalocyanine de zinc tétrasulfonée présente, après traitement cathodique prolongé, à pH 9 (NaCl 1 M+NaOH) et concentration de 10^{-4} M, un photocourant cathodique d'environ 4 $\mu A/cm^2$ dans un domaine de potentiel compris entre 0 et −0,6 V/EH pH 9. La figure ci-jointe présente successivement la courbe 1 sans éclairement, la courbe 2 avec éclairement (régime stationnaire après 20 mn), la courbe 3 1 h après l'arrêt de l'illumination; les processus transitoires paraissent donc remarquablement lents.

L'existence d'un photocourant cathodique n'est explicable que par la réaction (C), ce qui implique en conséquence la génération d'hydrogène par la réaction (B).

ESSAI D'INTERPRÉTATION. — Deux raisons principales permettent d'expliquer qualitativement les résultats précédents; elles forment la base d'un critère de sélection applicable ultérieurement au choix des photosensibilisateurs :

1° une raison thermodynamique explique l'absence générale d'effet photolytique pour les colorants organiques. Le potentiel stationnaire du système P/P^+ est en effet généralement très élevé par rapport à celui du système H_2/H^+ ou H_2/H_2O spécifique de la génération d'hydrogène. De ce fait, le système photo-actif P/P^+ tend à être éliminé par suite de réactions parasites de réduction ou de recombinaison qui se superposent aux réactions principales (A), (B), (C) :

(A') réduction : $P+e^-$ (cathode) $\rightarrow P^-$, entraînant la disparition du photosensibilisateur initial;

(B') recombinaison : $P^+ + H \rightarrow P + H^+$, abaissant le rendement de génération de H_2;

(C') réduction-recombinaison : $P+H \rightarrow P^- + H^+$, qui cumule les inconvénients des précédentes.

L'existence du système P/P^+ implique donc la condition suivante sur les potentiels d'équilibre : $V(P/P^+) \# V(H_2/H^+)$. Les complexes métalliques correspondant aux valences inférieures des métaux de transition répondent fréquemment à cette condition : cas des couples Zn (II)/Zn (I)/Zn (0), Ru (II)/Ru (0), Mo (V)/Mo (IV)... Ce critère rejoint la condition de stabilité des catalyseurs d'électrodes à hydrogène ([2]) et explique partiellement la fréquence des complexes métalliques de basse valence dans tous les cas positifs cités dans la littérature [complexe tris 22' bipyridyl de Ru (II) ([3])];

2° une raison cinétique (ou catalytique) qui concerne essentiellement la réaction (B) de transfert d'électron, du colorant photo-excité P* à l'eau. Dans un contexte purement photochimique, J. R. Bolton et coll. ([4]) ont révélé la nécessité d'associer à certains photosensibilisateurs organiques (proflavine ou orange d'acridine + méthylviologène) un catalyseur non photo-actif, comme l'hydrogénase, afin d'assurer le transfert électronique avant la désactivation de P* par fluorescence ou oxydation parasite. L'extension d'une telle interprétation au cas de la phtalocyanine de zinc (ou du complexe Ru (II) de Whitten ([3])) nous conduit à penser que certains complexes cathioniques de basse valence sont capables d'assumer la double fonction de photoréception (réaction A) et de transfert électronique direct à H^+ ou H_2O (réaction B). Cette dernière propriété implique probablement la formation d'une liaison $P-H_2O$ ou $P-H^+$, favorisée par l'occupation des orbitales de haute énergie dans les complexes métalliques de valences inférieures.

Une telle liaison a été proposée pour interpréter les spectres infrarouges de couches sublimées de phtalocyanines Mg et Be, en présence de vapeur d'eau ([5]). De telles modifications spectrales n'avaient pas été decelées dans le cas de la phtalocyanine Zn mais l'échantillon n'était sans doute pas en état de valence inférieure.

CONCLUSIONS. — Comme dans le cas de l'électrocatalyse ([2]), il semble qu'une certaine « adaptation » des potentiels redox stationnaires soit nécessaire entre le système photoactif (P/P^+ et P^*/P^+) et le couple accepteur H^+/H, cette condition assurant à la fois la stabilité thermodynamique du système et sa capacité de former une liaison de transfert avec l'accepteur. Les complexes métalliques de basse valence pourraient qualitativement répondre à cette condition.

(*) Séance du 7 mars 1977.

([1]) G. Lepoutre et M. de Backer, *Coll. Inter. Électricité Solaire*, Toulouse, mars 1976, p. 453.
([2]) G. Feuillade, J. Bouet et B. Chenaux, *Electrochim. Acta*, 15, 1970, p. 1527.
([3]) G. Sprintschnik, H. W. Sprintschnik, P. P. Kirsch et D. G. Whitten, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, n° 8, 4 avril 1976.
([4]) S. Markiewicz, M. S. Chan, R. H. Sparks, C. A. Evans et J. R. Bolton, *Abstr. Inter. Confer. on the Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, London-Ontario-Canada, 24-28 août 1976.
([5]) A. N. Sidorov, *Optics and Spectroscopy*, U.R.S.S., 13, 1962, p. 379.

Ph. C., M. de B. et G. L. :
H.E.I. et C.N.R.S.,
L. A. n° 253,
59000 *Lille;*

G. F. et O. de W. :
Division Électrochimie,
Laboratoires de Marcoussis,
91460 *Marcoussis.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Domaines d'électroactivité et systèmes de référence dans la tétraméthylurée comme solvant.* Note (*) de **Marie-France Lejaille** et **Jacques Bessière**, présentée par M. Gaston Charlot.

Les domaines d'électroactivité ont été déterminés en milieu perchlorate de tétrabutylammonium, perchlorate de lithium, tétraphénylborate de sodium à une électrode de mercure, de platine platiné et de platine. Ils sont voisins de 4,5 V à l'électrode de platine. L'électrode de référence est constituée par le système $Ag_{(s)}/AgCl_2^-$ 3.10^{-2} M, NBu_4Cl 10^{-1} M.

Electroactivity ranges are obtained in mercury, bright platine and platinized electrodes in presence of NBu_4ClO_4, $NaBPh_4$ *and* $LiClO_4$ *as supporting electrolytes. Solvent presents a large reducing range* (−4,20 V/*ferrocene*) *at platine electrodes with* $LiClO_4$.

Reference electrode involves the system $Ag_{(s)}/AgCl_2^-$ 3.10^{-2} M, NBu_4Cl 10^{-1} M. *Its potential equals* −0,05 V/E.C.S. *and* −0,48 V/*ferrocene*.

La tétraméthylurée (TMU) présente un intérêt en électrochimie analytique du fait de sa stabilité vis-à-vis des réducteurs et des bases énergiques ([1]). Sa relative inertie chimique lui permet de posséder un domaine d'électroactivité important ainsi qu'une échelle acide-base étendue ([2]). Il peut être envisagé avec intérêt pour l'étude des milieux hyperbasiques Une étude préalable des caractéristiques électrochimiques du milieu est nécessaire.

Le tracé des courbes voltampérométriques est satisfaisant avec les sels tels que le perchlorate de tétrabutylammonium, le perchlorate de lithium, le tétraphénylborate de sodium, à condition d'opérer en solution suffisamment concentrée (0,3 M/*l*). Les résultats médiocres observés avec $NaNO_3$ 0,1 M s'expliquent par l'utilisation de l'électrolyte en trop faible concentration, ce dernier étant fortement associé [([3]), ([4]) et ([8])].

Les résultats obtenus en milieu anhydre sont portés dans le tableau I. Les potentiels sont donnés par rapport au système du ferrocène, la limite des domaines d'électroactivité étant fixée pour une densité de courant voisine de 1 mA/cm^2.

Dans le cas où l'électrolyte engage un cation alcalin, on observe la réduction de ce dernier. Celle-ci est mise en évidence par la redissolution anodique du produit formé dans le cas du lithium ou par la métallation de composés tel que le triphénylméthane dans le cas du sodium. Le cation tétrabutylammonium est réductible à des potentiels plus oxydants que ceux relatifs au lithium, contrairement à ce qui est observé dans le tétrahydrofuranne ([5]). La formation de tributylamine est décelée par acidimétrie.

En présence des anions ClO_4^-, BPh_4^- difficilement oxydables, les limites anodiques se situent au même potentiel sur platine poli. Cette limite ne peut être attribuée qu'à l'oxydation du solvant, au contraire de ce qui est observé dans l'acétonitrile ([6]) et le nitrométhane ([7]).

La présence d'eau modifie sensiblement le domaine d'électroactivité. En milieu $NaClO_4$ ou $NaBPh_4$, la réduction de l'eau conduit à la formation de soude insoluble. Contrairement à ce qui est observé dans le cas du perchlorate de lithium il ne se produit pas une passivation totale de l'électrode. Il est alors possible de diminuer sensiblement la teneur en eau du solvant par une électrolyse prolongée. L'évolution de la concentration en eau peut être suivie par ampérométrie.

En milieu NBu_4ClO_4, la réduction de l'eau se situe à des potentiels plus oxydants que ceux correspondant à la réduction du cation NBu_4^+. La formation d'ions HO^- fortement

basiques a pu être mise en évidence par spectrophotométrie à l'aide du bleu de thymol, qui ne vire pas en présence de tributylamine.

Le solvant commercial, qualité « purissimum », contient une impureté électroactive qui a été identifiée comme étant le chlorhydrate de chlorure de diméthylcarbamoyle. Les chlorures ont été mis en évidence par leur signal anodique à l'électrode de mercure ($E_{1/2} = -0,6$ V/ferrocène). Le cation est électroréductible ($E_{1/2} = -1,7$ V). Ses propriétés acides ont été mises en évidence à l'aide de l'électrode à hydrogène. Une double distillation permet d'éliminer cette impureté. L'oxygène étant électroactif sur platine poli ($E_{1/2} = -1,0$ V) il est nécessaire de l'éliminer par barbottage prolongé d'azote.

TABLEAU

Électrode	Électrolyte	Limite anodique (V) Milieu anhydre	Limite anodique (V) $(H_2O) = 10^{-1}$ M	Limite cathodique (V) Milieu anhydre	Limite cathodique (V) $(H_2O) = 10^{-1}$ M
Platine	$NaBPh_4$	+ 0,90	+ 0,90	− 3,60	− 2,40
Platine platiné	$NaBPh_4$	+ 0,50	+ 0,50	− 3,50	− 2,00
Mercure	$NaBPh_4$	− 0,02	− 0,02	− 2,20	− 2,00
Platine	$LiClO_4$	+ 0,90	+ 0,90	− 4,20	− 2,40
Platine platiné	$LiClO_4$	+ 0,50	+ 0,50	− 4,10	− 1,80
Mercure	$LiClO_4$	+ 0,18	+ 0,18	− 2,30	− 1,80
Platine	NBu_4ClO_4	+ 0,90	+ 0,90	− 3,50	− 2,50
Platine platiné	NBu_4ClO_4	+ 0,50	+ 0,50	− 3,40	− 2,00
Mercure	NBu_4ClO_4	+ 0,18	+ 0,18	− 3,20	− 2,00

L'étude de l'oxydation de l'argent en milieu chlorure a permis la mise au point d'une électrode de référence dans la tétraméthylurée. Elle est constituée par un fil d'argent plongeant dans une solution de $AgCl_2^-$ 3.10^{-2} M, en présence de NBu_4Cl 10^{-1} M et de chlorure d'argent insoluble. Le tracé des courbes voltampérométriques relatives au système $AgCl_2^-/Ag_{(s)}$ indique qu'il s'agit d'un système rapide. La loi de Nernst est suivie. Le potentiel de l'électrode est égal à − 0,05 V/E.C.S et à − 0,48 V par rapport au système du ferrocène dont la rapidité a été confirmée par voltampérométrie cyclique. Le potentiel de l'électrode de référence est stable pendant près de deux mois.

L'utilisation de la nappe de mercure a été envisagée comme électrode de référence lors d'études polarographiques ([8]); il ressort que son potentiel varie sensiblement avec la nature de l'électrolyte utilisé. Ceci pourrait expliquer les anomalies observées lors de la réduction des cations métalliques et des acides.

(*) Séance du 31 janvier 1977.

([1]) A. Lüttringhaus et H. W. Dirksen, *Angew. Chem.*, 22, 1963, p. 1059.
([2]) B. J. Barker et J. A. Caruso, *The Chemistry of Nonaqueous Solvents*, J. J. Lagowsky, éd., IV 1976, p. 109.
([3]) B. J. Barrel et J. A. Caruso, *Electrochim. Acta*, 18, 1973, p. 315.
([4]) B. J. Barrel et J. A. Caruso, *J. Phys. Chem.*, 77, 1973, p. 1884.
([5]) J. Périchon, *Thèse*, Paris, 1967.
([6]) G. Cauquis et D. Serve, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 302.
([7]) I. M. Kolthoff et F. G. Thomas, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 3049.
([8]) W. E. Bull et R. H. Stonestreet, *J. Electroanal. Chem.*, 12, 1966, p. 166.

Laboratoire de Chimie analytique,
Université de Nancy I,
C.O. n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Absorption par des électrodes d'or, d'hydrogène produit électrochimiquement.* Note (*) de **Félisa Chao** et **Max Costa**, présentée par M. Fernand Gallais.

De l'hydrogène atomique produit cathodiquement (en milieu H_2SO_4 N) peut diffuser dans des électrodes d'or polycristallines en modifiant leurs propriétés optiques.

Cathodically formed hydrogen atoms (in H_2SO_4 *solution) can diffuse into gold polycrystalline electrodes and modify their optical properties.*

Dans les classifications des métaux suivant leur capacité d'absorption de l'hydrogène [(1), (2)], l'or figure parmi les métaux non absorbants : aucune diffusion n'a été mise en évidence par contact avec de l'hydrogène moléculaire, contrairement aux métaux du même groupe, cuivre et argent, classés absorbants endothermiques faibles et qui forment avec l'hydrogène des composés simples à une phase de type interstitiel.

L'objet de ce travail est de montrer, grâce à des mesures optiques et électrochimiques, que de l'hydrogène formé sur des cathodes d'or peut être absorbé par le métal et qu'il peut ensuite être oxydé électrochimiquement (3). Dans des publications ultérieures nous montrerons que l'hydrogène peut diffuser à travers une membrane d'or et nous analyserons les propriétés de l'or chargé d'hydrogène.

Bien que la capacité d'absorption des métaux soit plus grande pour l'hydrogène atomique produit électrochimiquement à leur surface que par contact en phase gazeuse (1) aucune absorption de ce type n'a été signalée pour l'or.

Une conséquence de la non-absorption ou adsorption de l'hydrogène est qu'en général les électrodes d'or ne prennent pas le potentiel thermodynamique du système H_2/H^+ et que l'hydrogène moléculaire ne peut pas y être oxydé. Ces propriétés sont dues au fait que l'énergie de la liaison H – H (104,8 kcal/mol. à 25°C) est supérieure à celle de la liaison H – Au (75 kcal/mol. à 25°C) (5).

Rosen et Schuldiner (6) et Schmid (7) ont réalisé respectivement la mesure du potentiel thermodynamique de H_2/H^+ et l'oxydation d'hydrogène moléculaire sur des électrodes d'or recuites sous hydrogène et contenant donc de l'hydrogène occlus, fait que nous discuterons dans une publication ultérieure.

Pour l'ensemble de l'étude nous avons utilisé des électrodes de divers types (polycristallines, monocristallines, sphères fondues, membranes); dans les expériences décrites ici les électrodes sont des disques taillés dans des barreaux polycristallins de pureté 99,995 polis optiquement et non recuits.

La contre-électrode est une grille d'or de même pureté (une contre-électrode en platine ou en un autre métal absorbant ou adsorbant l'hydrogène peut entraîner la présence de traces de ce métal sur l'électrode de travail et fausser les résultats).

L'électrolyte est une solution normale de H_2SO_4 de haute pureté dans de l'eau désaérée par de l'azote U. L'électrode de référence est $Hg/HgSO_4$. Le montage expérimental est un montage classique d'ellipsométrie en électrochimie (8) avec possibilité de mesure différentielle de l'intensité lumineuse (9).

Nous avons préalablement vérifié expérimentalement que de l'hydrogène moléculaire dissous (même en solution saturée) n'est pas oxydable anodiquement sur ces électrodes et qu'elles ne prennent pas le potentiel thermodynamique du système H_2/H^+.

Lorsqu'on impose à l'interface un potentiel V_0 cathodique tel que le courant de décharge du proton dépasse de quelques micro-ampères la valeur du courant résiduel, on observe une décroissance notable du pouvoir réflecteur R de l'électrode en fonction du temps de polarisation (*fig.* 1). Cette décroissance est d'autant plus forte que le courant est plus élevé (on doit éviter les courants trop forts, générateurs de bulles qui perturbent les mesures optiques).

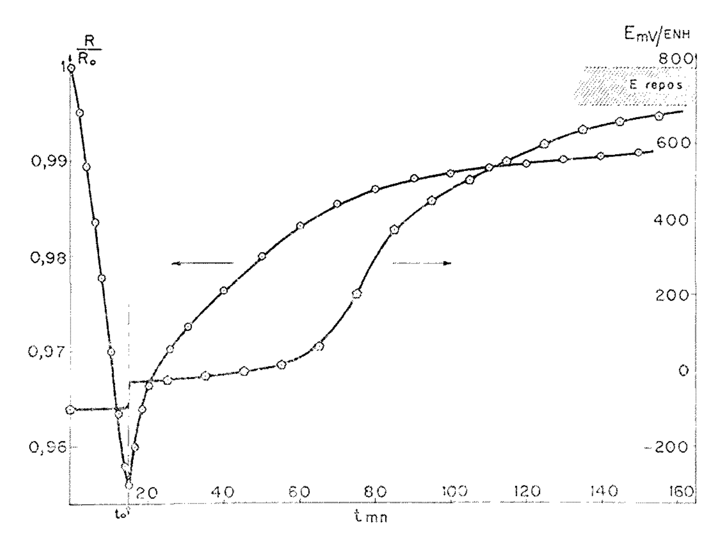


Fig. 1. — Évolution du pouvoir réflecteur R et du potentiel E d'une électrode d'or, au cours d'une polarisation constante ($V_0 = -100$ mV/ENH, $t_0 = 15$ mn), puis en circuit ouvert.

Dès qu'on supprime la polarisation, R revient asymptotiquement vers sa valeur initiale. Si l'on suit parallèlement l'évolution du potentiel E de l'électrode en circuit ouvert, on constate qu'à l'instant t_0 où on arrête la polarisation, le potentiel E prend instantanément une valeur E_0 qui pour des valeurs suffisamment grandes de V_0 et de t_0 vaut -30 mV/ENH et qu'il évolue ensuite pour atteindre asymptotiquement la valeur du potentiel de repos avant l'expérience (+700 à +800 mV/ENH).

Ces faits ne peuvent pas s'expliquer par une accumulation d'hydrogène moléculaire dissous dans l'électrolyte au voisinage de l'électrode. Nous proposons donc le schéma suivant : pendant la polarisation cathodique, une fraction de l'hydrogène atomique diffuse dans le métal :

(1) $$H^+ + e \rightarrow H\,(\text{surface}) \begin{cases} \nearrow H\,(\text{Au}) \\ \searrow H_2 \end{cases}$$

C'est la présence de cet hydrogène absorbé qui modifie les propriétés optiques de l'or.

Lorsque la polarisation cathodique est supprimée, les atomes d'hydrogène diffusent dans le métal vers la surface et peuvent soit se combiner pour donner H_2, soit être oxydés :

$$\text{(2)} \qquad \text{H (Au)} \rightarrow \text{H (surface)} \begin{cases} \nearrow H^+ + e\,(e + A \rightarrow A^-) \\ \searrow H_2 \end{cases}$$

Le potentiel E de l'électrode en circuit ouvert est un potentiel mixte correspondant à deux réactions complémentaires à l'électrode [schéma (2)] :

– l'oxydation de l'hydrogène atomique;

– la réduction d'une impureté A (exemple : traces de O_2).

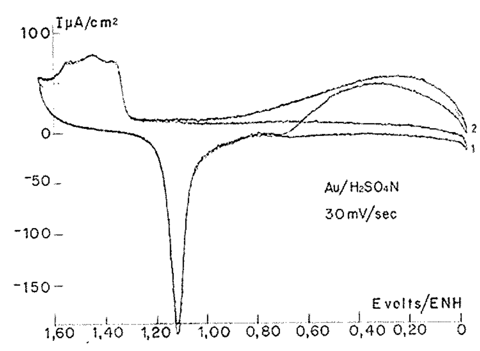


Fig. 2. — Courbes de chronoampérométrie cyclique.
(1), électrode non chargée d'hydrogène; (2), électrode chargée d'hydrogène.

Si le schéma proposé est juste on doit pouvoir mettre en évidence l'oxydation électrochimique de cet hydrogène : c'est ce que l'on montre sur la figure 2 où l'on peut comparer deux courbes de voltamétrie cyclique obtenues, l'une (2) avec une électrode préalablement polarisée cathodiquement ($V_0 = -100$ mV; $t_0 = 20$ mn) et l'autre (1) sur la même électrode avant la polarisation. On constate sur la courbe (2) l'apparition d'un fort courant anodique dans la zone de couche double, courant qui s'annule lorsqu'on atteint le potentiel d'oxydation de la surface (+1 200 mV) et reparaît après la réduction totale de l'oxygène électrosorbé (+650 mV). Si l'on effectue des cycles consécutifs, les bosses anodiques sont de moins en moins prononcées et disparaissent au bout d'une dizaine de cycles. L'hydrogène diffusant du sein du métal vers la surface est donc consommé suivant le schéma (2). Signalons que la courbe (1) n'est pas modifiée si l'on sature la solution en hydrogène moléculaire.

Remarques. — 1° la figure 1 montre une différence dans l'évolution du potentiel de l'électrode et de son coefficient de réflexion pendant la décharge. En effet R rend compte de la variation de concentration d'hydrogène dans une couche métallique de plusieurs dizaines d'angströms alors que le potentiel ne rend compte que de la concentration d'hydrogène à la surface. Le point d'inflexion de la courbe E (t) correspond à un profil de concentration d'hydrogène dans le métal où la concentration à la surface devient voisine de zéro alors que le sein du métal contient encore de l'hydrogène;

2° l'existence d'hydrogène absorbé dans le métal n'affecte pas l'oxydation et la réduction de la surface (*fig.* 2) alors que l'oxygène chimisorbé agit comme un obstacle à l'oxydation de cet hydrogène.

De ces résultats nous pouvons donc conclure que l'hydrogène peut diffuser dans de l'or et que cet hydrogène peut être oxydé électrochimiquement. Le potentiel d'une électrode de platine platiné sous une atmosphère de H_2 dans la même solution étant $E_{Pt} = -62$ mV, la différence $E_0 - E_{Pt} = +32$ mV indique que E_0 correspond à une concentration de saturation apparente de H (Au) inférieure à la concentration qui correspondrait à un équilibre H (Au)/H^2.

(*) Séance du 28 février 1977.

(1) D. P. Smith, *Hydrogen in Metals*, University of Chicago Press, 2e éd., 1958).
(2) N. N. Engel et J. E. Johnston, *Hydrogène dans les métaux*, (*Congrès International*, Paris, 1972, éditions Science et Industrie).
(3) F. Chao et M. Costa, *Second colloque international de physique et chimie des surfaces*, Brest, 1975.
(4) S. Schuldiner et J. Hoare, *Can. J. Chem.*, 37, 1959, p. 228.
(5) *Handbook of Chemistry and Physics*, 50e éd.
(6) M. Rosen et S. Schuldiner, *Electrochim. Acta*, 12, 1973, p. 687.
(7) G. M. Schmid, *Electrochim. Acta*, 12, 1967, p. 449.
(8) F. Chao, M. Costa et A. Tadjeddine, *Bull. Soc. chim., Fr.*, 1971, p. 2465.
(9) M. Costa et F. Chao, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 541.

Laboratoire
d'Électrochimie Interfaciale du C.N.R.S.,
1, *place Aristide-Briand*,
92190 *Bellevue*.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude des électrodes de générateur électrochimique à matière active organique : influence de leur constitution sur leurs caractéristiques électrochimiques.* Note (*) de **Momar Dieng**, **Gérard Matricali**, **Jean-François Dufeu** et **Michel Guillou**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude des caractéristiques physiques des électrodes rigides composites, matière active organique solide-conducteur électronique, a permis de retenir différentes structures susceptibles de permettre la mise en œuvre de matériaux quinoniques en tant que matières actives d'électrodes de générateurs électrochimiques secondaires. On s'est proposé de préciser cette étude en analysant les caractéristiques électrochimiques de telles électrodes. On a recherché l'influence de la nature du conducteur électronique et de la matière active utilisés ainsi que celle des proportions respectives de ces deux constituants sur la capacité et la réversibilité apparentes des systèmes électrochimiques. On a tenté d'en déduire les structures d'électrodes permettant d'optimiser ces caractéristiques.

A study of the physical characteristics of composite rigid electrodes, solid active organic components-electronic conductor, permitted us to choose different structures allowing the use of quinonic materials as active materials of secondary electrochemical generator electrodes. We chose to implement this study with the analysis of the electrochemical characteristics of these electrodes. The influence of the nature of the electronic conductor and of the active components used, as well as that of their respective proportions on the apparent capacity and reversibility of the electrochemical systems were studied too. And we tried to deduce the electrode structures which would allow an optimization of these characteristics.

INTRODUCTION. — Dans une Note précédente ([1]) nous avons étudié l'influence de la constitution des électrodes rigides composites à matière active organique sur les facteurs physiques qui conditionnent les réactions électrochimiques couplées mises en œuvre dans des matériaux tels que l'anthraquinone et le chloranile.

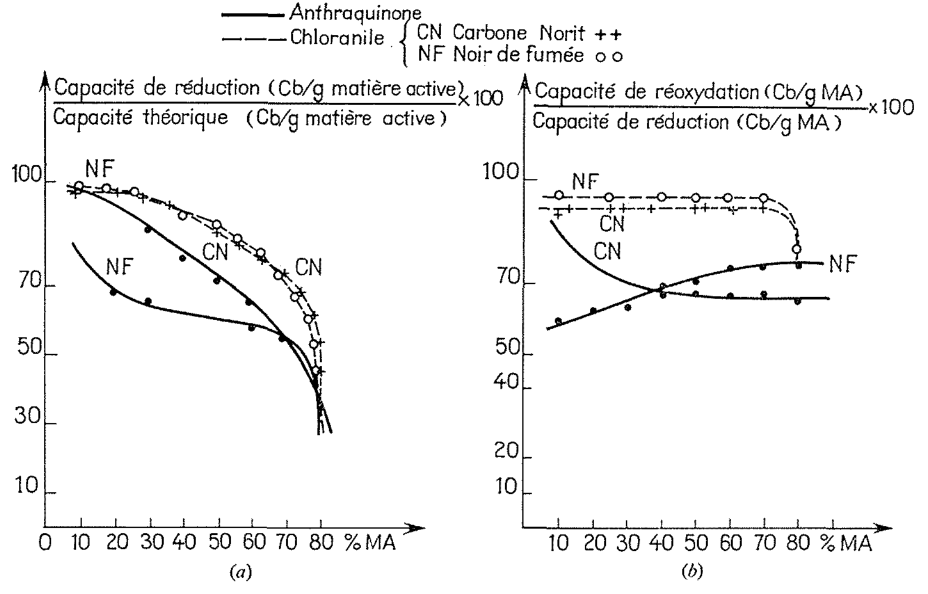
Cette étude nous a conduits à retenir, en vue de leur utilisation comme matériaux d'électrodes, des mélanges intimes de matière active et de carbone sous forme pulvérulente, de surface spécifique élevée, tel que le noir de fumée et le carbone norit. Les électrodes constituées avec ces carbones en proportion au moins égale à 30 % de la masse totale ont permis d'obtenir des échantillons possédant des caractéristiques physiques optimales. La présente note se propose de préciser cette première approche basée exclusivement sur des mesures de la conductivité électronique et de la capacité de rétention électrolytique des échantillons, en prenant en compte les caractéristiques électrochimiques de telles électrodes.

DÉFINITION DES PARAMÈTRES ÉTUDIÉS. — Les paramètres de constitution des électrodes qui ont été étudiés sont : la nature du carbone et de la matière active contenus dans l'échantillon ainsi que les proportions respectives de ces deux constituants. On a analysé plus particulièrement l'influence de ces facteurs sur les caractéristiques électrochimiques des composés envisagés qui présentent un intérêt du point de vue de la mise en œuvre de ces matériaux en tant que matières actives d'électrodes de générateur électrochimique ([2]), à savoir les capacités faradaïques mises en jeu dans les transformations et la réversibilité apparente de celles-ci. Nous avons donc relevé les rendements effectifs des réactions mises en jeu et les écarts de potentiels entre les paliers de réoxydation et de réduction.

Les électrodes envisagées ont été préparées, avec les deux types de carbone retenus lors de l'étude préalable, selon une technique qui a été précisée lors de cette étude ([1]), leur mise en œuvre s'est effectuée dans des cellules électrochimiques à 3 électrodes;

l'électrode de travail étant constituée selon un modèle proposé antérieurement pour des études analogues ([3]) de façon à permettre un apport électronique sur l'une des faces de l'échantillon en contact avec une nappe de mercure et un apport protonique sur l'autre face qui baigne dans une solution normale d'acide sulfurique. Les déterminations électrochimiques ont été réalisées par chronopotentiométrie à intensité constante.

Résultats expérimentaux. — L'étude de l'influence de la nature du carbone et de la matière active sur les caractéristiques enregistrées aux électrodes a été réalisée sur des pastilles constituées d'un mélange de 100 mg de matière active, 90 mg de conducteur



(*a*) (*b*)

Influence du pourcentage de matière active.

(*a*) Variation du rendement Capacité Réduction/Capacité Théorique.

(*b*) Variation du rendement Capacité Réoxydation/Capacité Réduction.

électronique et 10 mg de « téflon », comprimé sous 5 t/cm². Les résultats enregistrés après un cycle de stabilisation (tableau I) font apparaître que de meilleurs rendements sont obtenus avec le chloranile qu'avec l'anthraquinone ainsi que de plus faibles écarts entre les potentiels des paliers d'oxydation et de réduction. Par ailleurs la majorité des résultats relevés indiquent que le noir de fumée donne des rendements plus élevés que le carbone norit et des écarts de potentiel plus faibles. Ceci semble traduire globalement une meilleure réversibilité apparente des électrodes de chloranile par rapport aux électrodes d'anthraquinone et des électrodes préparées avec du noir de fumée par rapport à celles contenant du carbone norit.

L'influence du pourcentage de matière active a été étudiée sur des pastilles de 200 mg contenant 5 % de « téflon ». Les figures *a* et *b* mettent en évidence une décroissance générale du rendement de réduction en fonction du pourcentage de matière active contenue dans l'électrode et confirment le fait que le chloranile présente des caractéristiques supérieures à l'anthraquinone dans tout le domaine envisagé (10 à 80 %) et qui semblent peu affectées

par la nature du carbone utilisé. Par contre les rendements enregistrés aux électrodes d'anthraquinone sont notablement meilleurs aux faibles pourcentages de matière active en présence de carbone norit alors qu'aux pourcentages élevés c'est le noir de fumée qui donne les résultats les plus satisfaisants.

TABLEAU I

Influence de la nature du carbone

Matière active	Capacité théorique (Cb/g de matière active)	Nature du carbone	Rendement $\frac{\text{Cap. Réd.}}{\text{Cap. Théor.}} \times 100$	Rendement $\frac{\text{Cap. Réox.}}{\text{Cap. Réd.}} \times 100$	$E_{ox}-E_{red}$ (mV)
Anthraquinone.......	927	Carbone norit	71	67	55
		Noir de fumée	60	71	50
Chloranile...........	784	Carbone norit	84	95	30
		Noir de fumée	88	98	20

L'évolution de la capacité de réduction et de l'écart de potentiel avec le nombre de cycles successifs a également été étudiée dans le cas de l'anthraquinone sur une pastille de 200 mg contenant 70 % de matière active et 5 % de « téflon ».

La variation des différentes caractéristiques a été représentée au tableau II. On a observé une stabilisation plus rapide du rendement théorique de la réduction avec le carbone norit mais l'on constate parallèlement que les écarts de potentiel augmentent de façon importante avec ce carbone ce qui n'est pas le cas avec le noir de fumée.

TABLEAU II

Influence du nombre de cycles de Réduction-Réoxydation électrode d'anthraquinone

Nature du carbone	Nombre de cycles	1er	2e	3e	4e	5e	6e	7e	8e
Noir de fumée.......	Rendement $\frac{\text{Cap. Réd.}}{\text{Cap. Théor.}} \times 100$	54	58,5	54	53	50	48,5	45,7	43
	$E_{ox}-E_{red}$ (mV)	50	40	50	40	50	40	40	40
Carbone norit.......	Rendement $\frac{\text{Cap. Réd.}}{\text{Cap. Théor.}} \times 100$	56	55	54	54	53,5	53,5	53,5	53,5
	$E_{ox}-E_{red}$ (mV)	60	65	65	65	70	85	100	130

ANALYSE DES RÉSULTATS. — Il ressort de cette étude que du point de vue des rendements faradaïques mis en jeu, le chloranile donne des résultats supérieurs à l'anthraquinone et présente une réversibilité apparente en capacité et tension plus accentuée. Pour l'anthra-

quinone l'optimisation de la réversibilité apparente pourra être obtenue en travaillant avec des électrodes contenant du noir de fumée en proportions comprises entre 60 et 30 % pour obtenir des capacités effectives d'un ordre de grandeur équivalent à celui obtenu avec des électrodes de chloranile.

Ces considérations permettent de définir partiellement les conditions d'utilisation de l'anthraquinone en tant que matière active anodique et du chloranile en tant que matière active cathodique au sein d'un générateur électrochimique secondaire à électrodes organiques.

(*) Séance du 7 février 1977.

(1) M. Dieng, G. Matricali, J. F. Dufeu et M. Guillou, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 553.

(2) G. Matricali, M. Dieng, J. F. Dufeu et M. Guillou, *Électrochim. Acta.*, 21, 1976, p. 943.

(3) F. Cristofini, R. de Surville, M. Jozefowicz, L. T. Yu et R. Buvet, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1346.

Laboratoire de Thermodynamique et d'Électrochimie des Matériaux, Université de Paris - Val-de-Marne, avenue de Général-de-Gaulle, 94010 *Créteil Cedex.*

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE. — *Étude comparative du comportement de certaines phases stationnaires dans l'analyse de la vitamine* D [1]. Note (*) de

Saliha Khellaf, Khélifa Abdeddaïm et **Moulay-Hassan Guermouche**, présentée par M. Gaston Charlot.

La difficulté de l'analyse de la vitamine D réside dans le fait que son dérivé silylé subit une isomérisation partielle dans la colonne, donnant ainsi deux pics sur le chromatogramme. L'importance relative de ces deux pics est fonction de la température de la chromatographie (colonne et bloc d'injection). Nous avons utilisé plusieurs phases stationnaires dont le silicone OV 275; celle-ci est employée pour la première fois; ses caractéristiques de solubilité et de stabilité thermique sont établies. Le gain de temps et l'abaissement de température obtenus avec cette phase sont appréciables en comparaison des résultats donnés par les autres phases utilisées ou trouvées dans la littérature. Ceci a pour conséquence de stabiliser l'un des deux isomères (le dérivé « pyro ») par rapport à l'autre (le dérivé « isopyro ») et par suite de faciliter l'analyse quantitative de la vitamine D.

The analysis of vitamin D *proves to be difficult, for a partial isomerization in the column takes place on its silicated derived product. It gives two peaks on the chromatogram.*

The relative value of these two peaks is a variable dependant on temperature of column and injection-block of the chromatograph. We used several stationary phases among which OV 275 *silicone; this one is employed for the first time; its properties of solubility and thermal stability are fixed. Saving of time and fall of temperature obtained with this phase are appreciable in comparaison with the results obtained with the other phases used or found in the literature. The consequence of the this work is to stabilize one of these isomers (pyro derivative) in relation with the other (isopyroderivative) and so to make the quantitative analysis of vitamin* D *easier.*

Depuis le travail de Ziffer et de ses collaborateurs [1], l'attention de nombreux chercheurs s'est portée sur le problème analytique posé par la vitamine D en chromatographie en phase gazeuse. Les vitamines D_2 (ergocalciférol) et D_3 (cholecalciférol) nécessitent une

D_2 ; $R = C_9H_{17}$

D_3 ; $R = C_8H_{17}$

R, OH, R, H, pyro, OH, R, H, isopyro, OH

Schéma 1. — Isomérisation de la vitamine D.

transformation préalable en dérivés silylés TMS qui au niveau de l'opération chromatographique subissent une cyclisation avec formation de deux dérivés : la pyrovitamine D et l'isopyrovitamine D; la réaction est illustrée par le schéma 1.

Par ailleurs, d'autres auteurs font état de l'étude structurale des deux isomères [[3], [4], [5]]. D'autre part, pour une opération isotherme, il a été montré que la cyclisation de la vitamine D en pyro et isopyro dépend de la température du bloc d'injection [6]. L'ana-

lyse de la vitamine D se fait donc en exploitant les deux pics obtenus, ce qui entache d'erreur le résultat, erreur qui se trouve accentuée en présence de vitamine E (α – dl tocophérol) comme c'est souvent le cas dans de nombreuses préparations pharmaceutiques; en effet le pic du dérivé silylé de la vitamine E interfère toujours avec celui de l'isopyrovitamine D; aussi avons-nous cherché à diminuer l'intensité de celui-ci. Nous avons choisi pour cela des valeurs de la température les plus basses possibles pour que le phénomène d'isomérisation soit atténué sans affecter les performances analytiques de la colonne.

CONDITIONS OPÉRATOIRES. — 1. *Produits utilisés* : *vitamine* D_3. — Réactifs auxiliaires : le *bis*-triméthylsilylacétamide BSA (« Merck »), le triméthylchlorosilane TMCS (« Merck »), pyridine *silylation grade* (« Merck » séchée sur la potasse et tamis moléculaire).

2. *Formation de dérivés.* — La vitamine D est dérivée sous forme TMS suivant la méthode de Sweeley ([7]) adaptée aux microquantités et dans laquelle l'hexaméthyldisilazane (HMDS) a été remplacé par le *bis*-triméthylsilylacétamide (BSA). 80 μ g de cholecalciférol sont dissous dans 50 μ l de pyridine (*silylation grade*) dans un capillaire en verre enduit extérieurement de noir de carbone pour éviter l'action destructrice de la lumière; 6 μ l d'un mélange TMCS et BSA (1 % en poids) sont ajoutés. La réaction de formation des dérivés silylés est immédiate et le mélange peut être injecté directement dans le chromatographe.

3. *Appareillage.* — Le chromatographe utilisé est un « Hewlett-Packard » 5750 G équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'un adaptateur capillaire en verre au niveau de l'injecteur. La température du détecteur est de 300°C; celle du bloc d'injection sera mentionnée pour chaque colonne.

4. *Débit des gaz et remplissage des colonnes :*

gaz vecteur : azote anhydre à 60 ml/mn.

hydrogène anhydre à 30 ml/mn; air à 300 ml/mn.

Les colonnes sont toutes en verre *in-injection* de longueur 6 « pieds » et de diamètre 0,25 pouce. Avant de les remplir, elles sont traitées successivement par lavage à l'acide chlorhydrique concentré, à l'eau distillée, au méthanol, au chloroforme et enfin avec une solution chloroformique de BSA à 20 %. Le séchage dure 1 h à 250°C. Ces colonnes sont ensuite remplies avec les phases stationnaires adéquates puis conditionnées sous courant d'azote pendant 24 h.

Le support utilisé dans tous les cas est le chromosorb W AW DMCS 60/80 mesh.

RÉSULTATS. — Nous avons établi pour la phase OV 275 (cyanosilicone), commercialisée par « Applied Sciences Laboratories », les caractéristiques de température et de solubilité. Le thermogramme sous atmosphère inerte montre une bonne stabilité thermique de la phase jusqu'à 250°C; l'acétone et le tétrahydrofuranne se sont révélés être de bons solvants pour cette phase. Les temps de rétention de la pyro- et de l'isopyrovitamine D_3 figurent dans le tableau.

Les températures choisies sont celles qui correspondent à la meilleure résolution entre la « pyro » et l'isopyrovitamine D.

Il ressort de ce tableau que la phase OV 275, jamais utilisée auparavant pour l'élution de la vitamine D, est celle qui donne le meilleur gain de temps, bien que la température de colonne soit la plus faible.

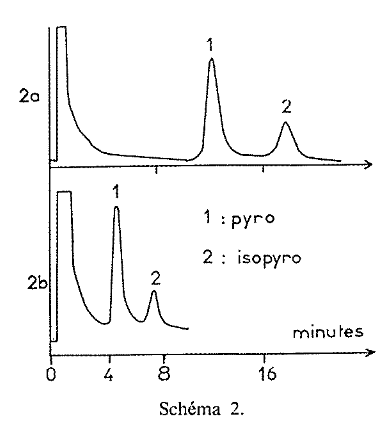


Schéma 2.

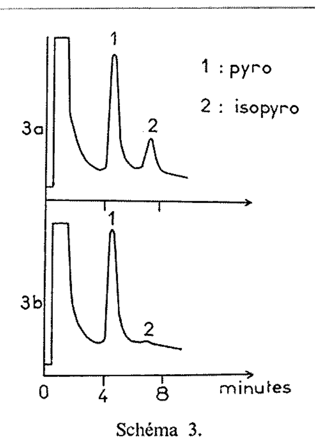


Schéma 3.

Schéma 2. — Chromatogrammes de la vitamine D_3.
2 *a*, QF_1 à T = 210°C; 2 *b*, OV 275 à T = 180°C.

Schéma 3. — Chromatogrammes de la vitamine D_3 sur OV 275 à 180°C.
3 *a*, T (injecteur) = 250°C; 3 *b*, T (injecteur) = 180°C.

Compte tenu, par ailleurs, du fait que la littérature ([4]) révèle qu'à 180°C il faut un temps de chauffage de 18 h dans une ampoule scellée pour que la proportion de l'isopyrovitamine D soit appréciable, nous pouvons prévoir qu'en 7,5 mn, temps de séjour de ce même isomère dans la colonne OV 275 à 180°C, le pic correspondant à ce même dérivé sera très atténué en ramenant la température du bloc d'injection de 250 à 180°C. Il devient alors possible de faire l'analyse de la vitamine D en présence de vitamine E sous forme de dérivés silylés sans passer par des transformations chimiques supplémentaires.

TABLEAU

Temps de rétention de la pyro- et de l'isopyrovitamine D_3 *pour les différentes colonnes*

Colonnes	Température (°C)		Temps de rétention (mn)	
	colonne	injecteur	« pyro »	« isopyro »
SE 30 3 %..........................	225	250	37	63
NPGS 1 %..........................	200	250	30	54
OV 225 4 % ([8])....................	230	260	11	18
QF 1 3 %..........................	210	280	16	22
OV 275 4 %..........................	180	250	4,3	7,5

L'examen des chromatogrammes portés sur les schémas 2 et 3 confirme l'ensemble des remarques faites précédemment. Sur le schéma 2 figurent deux chromatogrammes obtenus avec les colonnes QF 1 (2 *a*) et OV 275 (2 *b*); les données en température sont mentionnées sur le tableau. On peut remarquer qu'avec la nouvelle colonne le gain de temps est important.

Sur le schéma 3 figurent également 2 chromatogrammes illustrant l'atténuation du pic de l'isopyrovitamine D lorsque la température de l'injecteur est ramenée à 180°C.

CONCLUSION. — Le choix de la phase OV 275 peut se justifier par deux résultats intéressants; le premier est celui du gain de temps important réalisé comparativement aux autres phases; le deuxième est la faible température d'utilisation de cette colonne qui réduit considérablement le taux de formation de l'isopyrovitamine D; ceci a un avantage certain pour une analyse courante de la vitamine D en présence de vitamine E.

(*) Séance du 7 mars 1977.

(1) Ce travail a été réalisé, dans le cadre de l'O.N.R.S., grâce à l'obligeance du Laboratoire de Développement de la Pharmacie centrale algérienne, El-Harrach, Alger, Algérie.

(2) H. ZIFFER, W. J. A. VAN DER HEUVEL, E. O. A. HAAHTI et E. C. HORNING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 6411-6412.

(3) P. P. NAIR et S. DE LEON, *Arch. Biochem. Biophys.*, 128, 1968, p. 663-672.

(4) P. P. NAIR et S. DE LEON, *Progr. Biochem. Pharmacol.*, 3, 1967, p. 498-505.

(5) A. P. DE LEENHEER et A. A. M. CRUYL, *J. Chromatogr. Sc.*, 14, n° 4, 1976, p. 434-437.

(6) J. VESSMAN et G. AHLEN, *Acta Pharm. Suecica*, 1, n° 6, 1964, p. 209.

(7) C. C. SWEELEY, R. BENTLEY, M. MAKITA et W. W. WELLS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2495.

(8) A. L. FISHER, A. M. PARFITT et H. M. LLYOD, *J. Chromatog.*, 65, 1972, p. 493-499.

Département de Chimie,
Faculté des Sciences,
Université d'Alger,
2, rue Didouche-Mourad,
Alger,
Algérie.

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Diagramme de phase température-concentration du système 1-2 dihexadecyl-sn-glycéro-3-phosphatidyl choline-eau.* Note (*) de **Monique Gervais** et **Bernard Gallot**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons étudié par diffraction des rayons X et analyse enthalpique différentielle la 1-2 dihexadecyl-sn-glycéro-3-phosphatidyl choline en solution concentrée dans l'eau. Cette étude a permis d'établir les domaines d'existence de trois phases mésomorphes : l'une correspond à une structure lamellaire où les chaînes paraffiniques sont rigides; dans les deux autres mésophases à structure hexagonale et lamellaire les chaînes paraffiniques sont fondues. Nous avons montré que la fusion des chaînes paraffiniques s'effectuait en deux étapes.

By means of X-ray diffraction and differential scanning calorimetry we have drawn the phase diagram of the 1-2 dihexadecyl-sn-glycero-3-phosphatidyl choline in concentrated solution in water. This system displays three mesophases in terms of temperature and concentration: the first one corresponds to a lamellar structure with ordered paraffinic chains; the two others correspond to a lamellar and an hexagonal structure with disordered paraffinic chains. We have shown that the paraffinic chains melt in two steps.

Nous avons choisi d'aborder le problème de la structure des membranes biologiques par l'étude de systèmes modèles phospholipides-protéines-eau qui utilisent les principaux constituants membranaires. En solution concentrée dans l'eau les phospholipides présentent des mésophases; l'influence sur le type des structures obtenues de la longueur et de degré d'insaturation des chaînes aliphatiques, de la nature des groupes polaires a déjà été étudiée [(1), (4)].

La compréhension des systèmes ternaires phospholipides-protéines-eau nécessite la connaissance précise des domaines d'existence et des paramètres structuraux des mésophases phospholipidiques. Nous avons donc étudié les diagrammes de phase température-concentration de quelques systèmes phospholipides-eau et nous rapportons dans cette Note les résultats obtenus avec la 1-2 dihexadecyl-sn-glycéro-3-phosphatidyl choline (DHPC) où les chaînes aliphatiques sont fixées sur le glycérol par des liaisons éther :

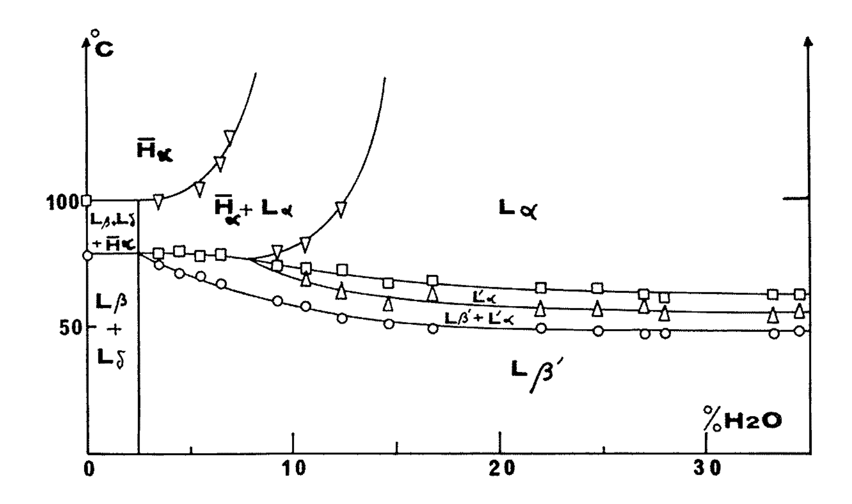
$$\begin{array}{ccccc}
CH_3 & CH_3 & & & \\
| & | & & & \\
(CH_2)15 & (CH_2)15 & & & \\
| & | & & & \\
O & O & & O & \\
| & | & & \| & \\
C\text{———} & C\text{———} & CH_2-O- & P & -O-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_3 \\
| & | & & | & \\
H_2 & H & & O^- &
\end{array}$$

I. Techniques expérimentales. — La DHPC provient des établissements « Fluka » (qualité puriss). Sa pureté a été vérifiée par chromatographie sur couche mince.

Les gels ont été obtenus en dissolvant le phospholipide dans de l'eau bidistillée puis en laissant l'eau s'évaporer jusqu'à la concentration désirée. Chaque échantillon était ensuite placé dans une cuve étanche permettant de l'exposer aux rayons X. La teneur en eau de tous les gels a été vérifiée par extrait sec.

Le diagramme de phase température-concentration a été établi en utilisant simultanément l'analyse enthalpique différentielle « Perkin-Elmer type DSC 1 B » muni de cellules de mesures étanches et la diffraction des rayons X en rayonnement monochromatique bien focalisé (raie K α_1 du cuivre) ([5]).

II. Diagramme de phase. — Les thermogrammes obtenus par chauffage progressif d'échantillons de DHPC de différentes concentrations peuvent être classés en trois familles délimitant trois domaines de concentration.



1° Les thermogrammes de DHPC à l'état sec ou monohydraté présentent un pic vers 78°C; ce pic correspond à une transition endothermique. L'étude des diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés à différentes températures montre que cette transition résulte de la fusion des chaînes paraffiniques et correspond à la disparition d'une structure lamellaire et à l'apparition d'une structure hexagonale.

La mesure de l'aire délimitée par le pic sur les thermogrammes permet le calcul de l'enthalpie de fusion des chaînes aliphatiques; celle-ci a été trouvée égale à 11,5 cal. g^{-1} soit 8,1 kcal. $mole^{-1}$.

2° Pour des concentrations en eau allant de 3 à 8 % environ, les thermogrammes présentent deux pics; ces pics sont mal séparés quelle que soit la vitesse de chauffe et ils correspondent tous deux à des transitions endothermiques. Lorsque la teneur en eau augmente la température d'apparition du premier pic (○ *fig.*) décroît de 78 à 65°C environ; la température d'apparition du second pic reste constante et égale à 78°C (□ *fig.*). L'aire délimitée par le premier pic augmente; celle délimitée par le second pic diminue jusqu'à la disparition totale du pic pour une concentration en eau voisine de 8 %. L'étude parallèle des gels par diffraction des rayons X montre que :

la première transition correspond à la frontière entre un domaine de structure lamellaire $L_{\beta'}$ où les chaînes paraffiniques sont rigides et un second domaine où coexistent la structure $L_{\beta'}$ et une autre structure lamellaire où les chaînes paraffiniques sont fondues;

la seconde transition résulte de la fusion des dernières chaînes paraffiniques rigides; elle correspond à la disparition totale de la structure lamellaire $L_{\beta'}$ et au passage dans un domaine où coexistent deux structures à chaînes paraffiniques fondues; la structure lamellaire L_α et la structure hexagonale $\overline{H}_\alpha$. La structure $\overline{H}_\alpha$ n'est obtenue à l'état pur que pour des températures supérieures à 110°C environ.

3° Pour des teneurs en eau allant de 8 à 34 % environ, on obtient encore deux pics sur les thermogrammes; ces pics correspondent à des transitions endothermiques. Lorsque la concentration en eau augmente, la température d'apparition du premier pic décroît de 65 à 47°C environ (○ *fig.*); celle du second pic décroît de 78 à 55°C (△ *fig.*). L'enthalpie de transition correspondant à l'aire totale des deux pics est égale à 10 cal. g^{-1} (7 kcal. $mole^{-1}$).

Les diagrammes de diffraction des rayons X montrent que :

à température ambiante, la structure lamellaire $L_{\beta'}$ à chaînes paraffiniques rigides existe seule;

à des températures supérieures à 63°C environ apparaît seule la structure L_α à chaînes paraffiniques fondues.

Les transitions endothermiques résultent donc de la fusion des chaînes paraffiniques; elles correspondent à la disparition de la structure $L_{\beta'}$ et à l'apparition de la structure L_α.

Les diagrammes de rayons X montrent aussi que la première transition est associée d'une part à la disparition totale de la structure $L_{\beta'}$ et d'autre part à l'apparition d'une structure L'_α de même périodicité que la structure L_α mais où les chaînes paraffiniques ne sont pas complètement fondues. La fusion totale de ces chaînes n'intervient que vers 63°C. Cette structure L'_α est encore rencontrée dans le même domaine de températures lorsque l'échantillon est refroidi à partir de la structure L_α.

Ces résultats suggèrent que la fusion des chaînes aliphatiques s'effectue en deux étapes. On peut penser qu'après la première transition les chaînes sont fondues sur la plus grande partie de leur longueur mais que la fusion de la partie des chaînes proche du groupe polaire et de la couche d'eau est plus difficile et se fait lentement lorsque la température de l'échantillon s'élève de 55 à 63°C.

III. STRUCTURES MÉSOMORPHES. — A. *Structures à chaînes paraffiniques rigides.* — Pour des teneurs en eau allant de 0 à 34 %, les diagrammes de diffraction des rayons X contiennent dans la région des petits angles de Bragg trois à cinq raies fines dont les espacements sont caractéristiques d'une structure lamellaire de périodicité 65 Å environ. Cette structure résulte donc de l'empilement de feuillets plans, indéfinis, parallèles et équidistants; chaque feuillet élémentaire est lui-même constitué de la superposition de deux couches; l'une formée par les chaînes paraffiniques insolubles dans l'eau; l'autre contenant les groupes polaires et l'eau.

1° Pour des concentrations en eau comprises entre 3 et 34 % on a la structure $L_{\beta'}$. Les clichés contiennent dans la région des grands angles, une raie intense voisine de 4,1 Å suivie d'une autre beaucoup moins intense à $s_2 = \sqrt{3}\, s_1$. Ces raies sont attribuées aux chaînes paraffiniques rigides et étirées organisées latéralement suivant un réseau hexagonal à deux dimensions. Lorsque la concentration en eau augmente, l'inclinaison des chaînes paraffiniques par rapport au plan des feuillets augmente de 0 à 33°.

2° A l'état sec ou monohydraté, les diagrammes de diffraction des rayons X présentent aux grands angles, en plus des raies caractérisant un arrangement latéral hexagonal des chaînes paraffiniques rigides et étirées (structure L_β) un système de raies et de bandes compatibles à la fois avec une organisation latérale des paraffines selon un réseau quadratique bidimensionnel, le côté de la maille étant égal à 4,8 Å et avec une organisation des têtes polaires suivant un réseau quadratique, le côté de la maille étant égal à 6,8 Å (structure L_δ (4)). Ces structures ne peuvent être totalement dissociées par recristallisation à partir de l'état fondu.

B. *Structures à chaînes paraffiniques fondues.* — Les chaînes paraffiniques fondues sont caractérisées sur les diagrammes de diffraction des rayons X par une bande floue voisine de $s = 4,6$ Å^{-1}.

1° Pour des teneurs en eau allant de 0 à 7 % environ, les diagrammes de diffraction des rayons X présentent aux petits angles trois à quatre raies fines dont les espacements sont caractéristiques d'une structure hexagonale. Cette structure H_α résulte de l'assemblage suivant un réseau bidimensionnel hexagonal de cyclindres parallèles et de longueur indéfinie. Ces cylindres contiennent les groupes polaires et l'eau; les chaînes paraffiniques remplissent l'espace entre les cylindres. Pour T = 130°C et C = 5 % par exemple, le rayon R des cylindres est voisin de 9 Å; la surface spécifique S occupée par chaque groupe polaire à l'interface des cylindres est de l'ordre de 52 Å^2.

2° Pour des teneurs en eau allant de 12 à 34 % environ, les diagrammes de diffraction des rayons X présentent aux petits angles des raies caractéristiques d'une structure lamellaire L_α de périodicité voisine de 50 Å.

(*) Séance du 28 février 1977.
(1) F. Reiss-Husson, *J. Mol. Biol.*, 25, 1967, p. 363.
(2) V. Luzzati, in *Biological Membranes*, Academic Press, London et New York, 1968.
(3) Y. Levine, *Ph. D. Thesis*, University of London, 1970.
(4) A. Tardieu, *Thèse*, Paris, 1972.
(5) M. Gervais et B. Gallot, *Die Makromol. Chem.*, 171, 1973, p. 157.

Centre de Biophysique moléculaire,
avenue de la Recherche-Scientifique,
45045 *Orléans Cedex.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse de substances macromoléculaires renfermant des motifs monomères dérivés de colorants. Synthèse de colorants copolycondensables dérivés des quinacridones.* Note (*) de **Alain Le Pape** et **Ernest Maréchal**, présentée par M. Georges Champetier.

De nouveaux pigments et colorants copolycondensables ont été synthétisés. Ils appartiennent aux séries des transquinacridones linéaires, des transquinacridones quinones et des hydroxy-6 quinacridones. Ces produits possèdent une remarquable stabilité thermique et sont d'excellents pigments.

New pigments and copolycondensable dyes have been synthesized. They belong to linear trans-*quinacridones,* trans-*quinacridones-quinones and* 6 *hydroxy-quinacridones series. These compounds exhibit a high thermal stability and are excellent pigments.*

Nous avons dans une Note précédente ([1]) rappelé les objectifs et les publications de cette série de travaux. Dans le présent travail nous décrivons des colorants dérivés de trois types de quinacridones :

Les trans-quinacridones linéaires appelées plus simplement quinacridones

n = 0, 1, 2

ou quino-(2.3-*b*) acridine-dihydro-5.12 dione-7.14

Les trans-quinacridones quinones

n = 0, 1, 2

ou quino-(2.3-*b*) acridine-dihydro-5.12 tétrone-6.7.13.14

Les hydroxy-6 quinacridones

n = 0, 1, 2

ou quino-(2.3-*b*) acridine-dihydro-5.12 hydroxy-6-dione-7.14.

(*a*) QUINACRIDONES LINÉAIRES. — Elles sont synthétisées selon l'un des deux schémas réactionnels ci-dessous :

Voie n° 1 — Voie n° 2

H_5C_2OOC ... NH—Rn ; Rn—HN ... $COOC_2H_5$

oxydation — cyclisation

Acide diarylamino-2,5 téréphtalique

Dihydro-6,13 quinacridone

cyclisation — oxydation

Les nouveaux pigments de quinacridone que nous avons préparés par la voie n° 1 sont décrits dans le tableau I et correspondent à la formule générale donnée en début d'article. Par la voie n° 2 nous avons préparé la dicarbéthoxy-2.9 quinacridone (pigment rose, solution sulfurique mauve, fluorescence rouge vif).

TABLEAU I

Substituants (nature et position)	Conditions de cyclisation dans	Couleur du pigment	Couleur de la solution sulfurique
R = $-OCH_2OH$; 2,9	le dihydroxyéthane + acide sulfurique	Violet-bleu	Cyan, fluorescence rouge
R = $-COOH$; 2,9	l'acide polyphosphorique	Rouge	Mauve, fluorescence rose
R = $-COOCH_2CH_2OH$; 2,9...	le dihydroxyéthane en présence d'acide sulfurique (il y a estérification simultanée des fonctions acides)	Rouge-orangé	Rouge fluorescence rose
R = $-COOC_2H_5$; 2,9	l'acide polyphosphorique	Rouge-violet	Violette, fluorescence orangé

Tous ces pigments possèdent une remarquable stabilité thermique : aucune dégradation à l'air avant 450°C. Ils sont totalement insolubles dans tous les solvants classiques, excepté l'acide sulfurique. Leur spectre d'absorption dans ce solvant montre une forte absorption dans l'ultraviolet ($\varepsilon \simeq 40\,000$ l. mole^{-1}.cm^{-1} pour $\lambda = 322$ nm) et une absorption plus faible dans le visible ($\varepsilon \simeq 16\,500$ pour $\lambda = 400$ nm).

(*b*) QUINACRIDONES QUINONES. — Nous sommes partis de la dicarbéthoxy-2.5 dibromo-3.6 benzoquinone-1.4 que nous avons condensée avec une amine aromatique, dans le méthanol en présence de pyridine ([2]). Le produit ainsi obtenu est cyclisé comme pour les dihydro-6.13 quinacridones, par chauffage prolongé dans un solvant inerte à haut point d'ébullition.

Les produits obtenus sont décrits dans le tableau II.

TABLEAU II

Substituants (nature et position)	Couleur en solution dans le PTEG	Solution sulfurique	Stabilité thermique (étude par ATD)
R = $-COOC_2H_5$; 4,11	Jaune-vert	Vert émeraude non fluorescente	Fond à 380°C et se décompose aussitôt
R_1 = $-COOC_2H_5$; 4,11 R_2 = $-Cl$; 2,9	Jaune	Jaune non fluorescente	Décomposition lente à partir de 270°C fusion à 400°C.
R_1 = $-COOC_2H_5$; 1,8 R_2 = $-CH_3$; 4,11	Marron	Vert émeraude non fluorescente	Décomposition entre 325 et 375°C.
R_1 = $-COOC_2H_5$; 1,8 R_2 = $-OCH_3$; 4,11	Jaune-orangé	Orangé non fluorescente	Décomposition lente à partir de 300°C.
R_1 = $-COOC_2H_5$; 4,11 R_2 = ⌬ ; 2,3-9,10	Jaune très vert	Brune non fluorescente	Aucune dégradation jusqu'à 400°C.
R_1 = $-NH-COCH_3$; 1,8 R_2 = $-OCH_3$; 4,11	Gris-bleu	Rouge non fluorescente	Décomposition brutale à 280°C.
R = $-OCH_2CH_2OH$; 4,11	Marron	Jaune non fluorescente	Décomposition lente entre 270 et 350°C.
R_1 = R_2 = $-OCH_3$; 2,4 9,11	Rouge	Vert émeraude non fluorescente	Stabilité excellente jusqu'à 400°C.

Les quinacridones quinones que nous avons synthétisées possèdent dans l'ensemble une excellente stabilité thermique. Leur utilisation en « coloration masse » dans le polyester fondu donne des teintes vives allant du jaune vert au mauve. Elles sont très légèrement solubles dans des solvants tels que le DMF et le polyester fondu et beaucoup plus solubles dans l'acide sulfurique. Leur pouvoir colorant est légèrement plus élevé que celui des transquinacridones linéaires. Leurs spectres infrarouges et analyses élémentaires correspondent à la structure prévue.

(*c*) HYDROXY-6 QUINACRIDONES. — Elles ont été obtenues en réduisant par de la poudre de cuivre les quinacridones quinones correspondantes en solution dans l'acide sulfurique à 60°C et isolées par addition d'eau.

TABLEAU III

Substituants (nature et position)	Couleur du pigment	Solution sulfurique	Stabilité thermique (Étude par ATD)
R = $-COOC_2H_5$; 2,9	Mauve	Jaune-vert pâle non fluorescente	non étudiée
R = $-COOC_2H_5$; 4,11	Mauve	Incolore non fluorescente	Fond à 343°C et se décompose à 348°C
R_1 = $-COOC_2H_5$; 4,11 R_2 = $-Cl$; 2,9	Mauve	Jaune pâle non fluorescente	Fond à 402°C puis se décompose aussitôt.

Les deux produits étudiés possèdent une remarquable stabilité thermique, comparable à celle des quinacridones linéaires, mais ils sont légèrement plus solubles, en particulier dans le DMF et le polyester fondu, qu'ils colorent en violet mauve avec un bon pouvoir colorant.

(*) Séance du 10 janvier 1977.

(1) A. LE PAPE et E. MARÉCHAL, *Comptes rendus*, 284, série A, 1977, p. 561.

(2) K. VENKATARAMAN, dans *Chemistry of Synthetic Dyes* par J. LENOIR, 1971, p. 419-425.

P.C.U.K.,
76350 *Oissel;*
I.N.S.C.I.R.,
76130 *Mont-Saint-Aignan;*
Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
Tour 44,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Synthèse de dérivés du* 4-H *naphto* (2'.1' : 4.5) *cyclohepta* (1.2-*b*) *furanne et du* 4-H *benzo* (*f*) *furo* (2.3-*c*) 10-H *thiépine*. Note (*) de **Louis Mavoungou Gomès**, présentée par M. Henri Normant.

L'hydrolyse et la décarboxylation du furoylnaphtylacétonitrile et du furoylnaphtylacétate de méthyle donne l'α-naphtylacétyl-2 furanne. L'α-naphtyléthyl-2 furanne résultant d'une réduction selon Wolff-Kischner est carboxylé sur les sommets 3 et 4 de l'hétérocycle. Cyclisé par l'acide polyphosphorique, le diacide furannique permet d'accéder aux dérivés du 4-H naphto (2'.1' : 4.5) cyclohepta (1.2-*b*) furanne.

Le phénylthiométhyl-2 dicarboxy-3.4 furanne est préparé à partir du thiophénol et du chlorométhyl-2 dicarbométhoxy-3.4 furanne. La cyclisation de ce diacide conduit au carboxy-3 benzo (*f*) furo (2.3-*c*) 10-H thiépinone-4.

Furoylnaphthylacetonitrile and methyl furoylnaphthylacetate were converted into 2-α *naphthylacetylfuran by hydrolysis and decarboxylation. Wolff-Kischner reduction of this ketone afforded* 2-α *naphthylethylfuran, an intermediate for the synthesis of* 2-α *naphthylethyl* 3,4-*furandicarboxylic acid. Treatment of the furandiacid with polyphosphoric acid yielded* 4-H *naphto* (2', 1' : 4,5) *cyclohepta* (1,2-*b*) *furan derivatives.*

2-*phenylthiomethyl* 3,4-*furandicarboxylic acid was prepared from thiophenol and methyl* 2-*chloromethyl* 3,4-*furandicarboxylate. Ring closure to* 3-*carboxy* 4-*one benzo* (*f*) *furo* (2,3-*c*) 10-H *thiepin proceeded on heating with polyphosphoric acid.*

La recherche de molécules d'intérêt thérapeutique nous a conduit à envisager la synthèse de dérivés se rattachant aux nouveaux hétérocycles suivants :

4-H naphto (2', 1' : 4,5) cyclohepta (1, 2-*b*) furanne **1** et 4-H benzo (*f*) furo (2, 3-*c*) 10-H thiépine **2**.

1 **2**

La présente Note porte sur les premiers résultats de cette étude.

Le nitrile et l'ester β-cétoniques **3** (A = CN ou CO_2CH_3) sont préparés par une condensation de Claisen entre le furoate de méthyle et le naphtylacétonitrile ou le naphtylacétate de méthyle; par hydrolyse acide (H_2SO_4, CH_3CO_2H), ils donnent la cétone **4** réductible selon Wolff-Kischner en α-naphtyléthyl-2 furanne **5**.

Une synthèse diénique avec l'acétylènedicarboxylate de méthyle transforme le composé **5** en **6** qui n'est pas isolé. Le dérivé **7** résultant de l'hydrogénation partielle à température et pression ambiantes ([1]) est pyrolysé en diester furannique **8**. Le diacide **9** obtenu par saponification est cyclisé au moyen de l'acide polyphosphorique (APP) en cétoacide **10**. Par l'intermédiaire du chlorure d'acide **11**, l'on prépare les amides **12**; en utilisant des diamines (N, N-diéthyléthylènediamine, N-méthylpipérazine, N-benzylpipérazine), on peut isoler des amides basiques **12** hydrosolubles à l'état de chlorhydrates. L'hydrazine transforme le cétoacide **10** en composé pentacyclique **13** dérivant de la furo (3,4-*c*) pyridazine.

Appliquée à l'alcool furfurylique **14**, la séquence réactionnelle qui nous a permis de passer de **5** à **8** (synthèse diénique, hydrogénation partielle, pyrolyse) donne le diester-

alcool **15**. Tout comme dans le cas précédent, les intermédiaires du type **6** et **7** ne sont pas isolés. Le composé chlorométhylé **16** préparé par action du chlorure de thionyle est condensé avec le thiophénol. L'ester **17** difficile à purifier est saponifié en diacide **18**. L'acide polyphosphorique cyclise ce dérivé en cétoacide **19**.

CO_2CH_3 ; CH_2–A ; Na ; CO–CH(A) ; **3** A=CN, CO_2CH_3 ; CO–CH_2 ; **4** ; W.K ; CH_2–CH_2 ; **5** ; CH_3O_2C–C≡C–CO_2CH_3 ; **6** ; H_2 / C–Pd 10% ; **7** ; 200° / –C_2H_4

Le tableau suivant résume les constantes des amides **12** recristallisés dans le méthanol.

TABLEAU

Formule brute	R_1	R_2	F (C°)	ν_{CO} cm^{-1} (KBr)
$C_{18}H_{13}NO_3$	H	H	264	1 655-1 635
$C_{22}H_{21}NO_3$	C_2H_5	C_2H_5	124	1630
$C_{24}H_{24}N_2O_4$	H	O(morpholino)N–CH_2–CH_2	142	1 650-1 615
$C_{24}H_{27}ClN_2O_3$	H	$(C_2H_5)_2$–$N^{\oplus}$(H)–CH_2–CH_2 $Cl^{\ominus}$	182	1 665-1 653
$C_{23}H_{23}ClN_2O_3$	CH_2–CH_2–$^{\oplus}N(CH_3)(H)$–CH_2–CH_2 $Cl^{\ominus}$		238	1 647-1 620
$C_{29}H_{27}ClN_2O_3$	CH_2–CH_2–$^{\oplus}N(CH_2$–$C_6H_5)(H)$–CH_2–CH_2 $Cl^{\ominus}$		254	1 640-1 625

Furoyl-2 α-naphtylacétonitrile **3** (A = CN) : $C_{17}H_{11}NO_2$; $É_{17}$ 270°; F 96°; spectre infrarouge [2] (KBr) : ν_{CN} 2 260 cm^{-1}; ν_{CO} 1 670 cm^{-1}.

Furoyl-2 α-naphtylacétate de méthyle **3** (A = CO_2CH_3) : $C_{18}H_{14}O_4$; F (Cl_4C) 86°; spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} ester 1 763 cm^{-1}; ν_{CO} cétone 1 660 cm^{-1}; spectre RMN [3] ($CDCl_3$, TMS, $\delta.10^6$) : H_5 et $H_{naphtyl}$ 8,20 à 7,30 m; H_3 7,20 m; H_4 6,40 q; $\overset{|}{\underset{|}{H-C-CO}}$ 6,25 s; CH_3 3,75 s.

α-naphtylacétyl-2 furanne **4** $C_{16}H_{12}O_2$: F (éther) 70; spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1 663 cm^{-1}; spectre RMN : $H_{5\text{ et naphtyl}}$ 8,13 à 7,25 m; H_3 7,13 q; H_4 6,42 q; CH_2 4,53 s.

α-naphtyléthyl-2 furanne **5** $C_{16}H_{14}O$: $É_{22}$ 205°; n_D^{28} = 1,607; spectre RMN : $H_{5\text{ et naphtyl}}$ 8 à 7 m; H_4 6,10 q; H_3 5,84 d; CH_2-CH_2 3,10 m.

α-naphtyléthyl-2 *dicarbométhoxy*-3.4 *furanne* **8** $C_{20}H_{18}O_5$: F (éther) 87°; spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1 705 et 1 740 cm^{-1}; spectre RMN : $H_{5\ \text{et naphtyl}}$ 8,14 à 7,10 m; CH_3 3,75 et 3,70 s; CH_2-CH_2 3,37 s.

α-naphtyléthyl-2 *dicarboxy*-3.4 *furanne* **9** $C_{18}H_{14}O_5$: F (méthanol) = 203°; spectre infrarouge (KBr) : ν_{OH} 3 500 cm^{-1} à 2 460 cm^{-1}; ν_{CO} 1 680 et 1 640 cm^{-1}.

Carboxy-3 *one*-4 *dihydro*-11,12 *naphto* (2′, 1′ : 4,5) *cyclohepta* (1.2-*b*) *furanne* **10** $C_{18}H_{12}O_4$: F (toluène) 193°; spectre infrarouge (KBr) ν_{OH} 2 470 cm^{-1}; ν_{CO} 1 723, 1 680, 1 640 cm^{-1}; spectre RMN : H_{acide} 13,9; $H_{2,5,6,7\ 8,9,10}$ 8,40 à 7,50 m; CH_2-CH_2 3,50 m.

Chlorocarbonyl-3 *one*-4 *dihydro*-11.12 *naphto* (2′.1′ : 4.5) *cyclohepta* (1,2-*b*) *furanne* **11** $C_{18}H_{11}ClO_3$: F (toluène) 194-196°; spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} (chlorure d'acide) 1 780 cm^{-1}; ν_{CO} (cétone) 1 653 cm^{-1}.

Tétrahydro-2.3.6.7 *naphto* (1′.2′ : 6.7) *cyclohepta* (1.2.3-*c*, *d*) *furo* (3.4-*d*) *pyridazinone*-3 **13** $C_{18}H_{12}N_2O_2$: F (méthanol) 295-298°; spectre infrarouge (KBr) ν_{CO} 1 685 cm^{-1}; $\nu_{C=N}$ 1 640 cm^{-1}; ν_{N-H} 3 240 cm^{-1}.

Hydroxyméthyl-2 *dicarbométhoxy*-3.4 *furanne* **15** $C_9H_{10}O_6$: $É_{15}$ 195°; n_D^{21} 1,501; spectre infrarouge (Cl_3CH) : ν_{OH} 3 500 cm^{-1}; ν_{CO} 1 730 cm^{-1}; spectre RMN : H_5 7,8 s; CH_2 4,75 s; CH_3 3,87 et 3,83 s.

Chlorométhyl-2 *dicarbométhoxy*-3.4 *furanne* **16** $C_9H_9ClO_5$: $É_1$ 160°; n_D^{21} 1,504; spectre infrarouge (Cl_3CH) : ν_{CO} 1 725 cm^{-1}; spectre RMN : H_5 7,90 s; CH_2 4,80 s; CH_3 3,90 et 3,85 s.

Phénylthiométhyl-2 *dicarboxy*-3.4 *furanne* **18** $C_{13}H_{10}O_5S$: F (méthanol) 143°; spectre infrarouge (KBr) : ν_{OH} 3 200 à 2 480 cm^{-1}; ν_{CO} 1 690 et 1 640 cm^{-1}.

Carboxy-3 *one*-4 *benzo* (*f*) *furo* (2.3-*c*) 10-H *thiépine* **19** $C_{13}H_8O_4S$: F (toluène) 161°; spectre infrarouge (KBr) : ν_{OH} 2 550 cm^{-1}; ν_{CO} 1 725 cm^{-1}; spectre RMN : H_{acide} 13,5; H_2 8,15 s; H_5 8,05 m; $H_{6,7,8}$ 7,6 m; CH_2 4,10 s.

Les analyses élémentaires sont en accord avec les formules proposées.

(*) Séance du 14 février 1977.

(1) K. Alder et H. F. Rickert, *Chem. Ber.*, 70, 1937, p. 1354.

(2) Spectres infrarouges enregistrés sur appareil « Perkin-Elmer 257 » par Mlle M. H. Hidrio.

(3) Spectres RMN enregistrés sur appareil « Hitachi-Perkin-Elmer R 24 A » par M. J. Delaunay.

Laboratoire de Recherche
de Chimie organique,
U.E.R. des Sciences médicales
et pharmaceutiques,
Université d'Angers,
16, *boulevard Daviers,*
49000 *Angers*

et

Équipe de Recherche C.N.R.S. n° 14,
Université catholique de l'Ouest,
B.P. n° 858,
49005 *Angers Cedex.*

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLES DU TOME 284

MARS-AVRIL 1977

SÉRIE C. — SCIENCES CHIMIQUES

I. – PARTIE SCIENTIFIQUE

Pages

CHIMIE PHYSIQUE

Chimie physique

Effets des électrolytes dans les solutions de tensio-actifs : Étude par autodiffusion, par *Nicole Kamenka, Björn Lindman, Krister Fontell, Michèle Chorro* et *Bernard Brun* 403

Influence de cations étrangers sur l'obtention et la stabilité des variétés cristallines et vitreuse de l'orthoborate de bismuth $BiBO_3$, par *Marie-Jeanne Pottier, Ursula Schroder* et *Pierre Tarte* 407

Spectre micro-onde de la molécule d'isocyanate de vinyle, par *Alain Bouchy* et *Georges Roussy* 411

Relaxation spin-réseau de dérivés de la bicyclo [3.2.1] octanone-3. Étude en résonance magnétique nucléaire du carbone-13, par *Jean-Pierre Zahra, Robert Faure, Abdelghani Assaf, Émile-Jean Vincent* et *Bernard Waegell* 429

Spectre d'absorption optique de la phase β-alumine au néodyme, par *Élisabeth Antic-Fidančev* et *Paul Caro* 471

Contribution à l'étude de la structure superficielle des gels de silice à partir de l'analyse des spectres diélectriques et infrarouges, par *Léon Gengembre, Jean-Claude Carru, Alain Chapoton* et *Bernard Vandorpe* 541

Sur les grandeurs thermodynamiques de la wüstite solide, par *Pierre Vallet* 545

Surfusion et existence de phases cristallines métastables du chloroforme, du 1-2-dichlorobenzène et du *o*-xylène, par *Jean-Pierre Dumas* 549

Pages

Physicochimie

Influence des hétérogénéités microstructurales d'un alliage fer-chrome à 9 % en poids de chrome sur le domaine d'activité des courbes potentiocinétiques tracées à potentiels croissants et décroissants, par *Danièle Bouchet, Louisette Priester* et *Paul Lacombe.* 415

Chimie des solides

Système Na_3PO_4-$Cu_3(PO_4)_2$: diagramme de phase et étude cristallochimique des orthophosphates doubles, par *Abdel Waheb Kolsi* 483

Cinétique chimique

Analyse cinétique d'une réaction chimique oscillante entretenue, par *Christian Vidal, Jean-Claude Roux* et *Annie Rossi* 585

Catalyse

Comparaison des spectres d'absorption infrarouge du butène-1, du méthylcyclopropane et de l'isobutylène adsorbés sur une alumine delta, par *Daniel Bianchi, Gérard Pajonk* et *Stanislas-Jean Teichner*.. 475

Mécanisme de l'hydrogénolyse de l'éthane sur catalyseurs de nickel, par *Guy-Antonin Martin* 479

Empoisonnement par le sulfure d'hydrogène des catalyseurs Ni/SiO_2 étudié par méthode magnétique et chimisorption du monoxyde de carbone, par *Ching-Fai Ng* et *Guy-Antonin Martin* 589

Mise en évidence d'un mécanisme monofonctionnel pour l'isomérisation du pentane normal sur alumine chlorée, par *Alain Roumegous, Jean-Pierre Franck* et *Roger Montarnal* 593

Pages

Électrochimie

Réduction électrocatalytique de l'oxygène sur électrodes solides d'oxydes mixtes contenant des ions manganèse : cas des manganites de cuivre $Cu_xMn_{3-x}O_4$, $0 < x < 1{,}8$ en milieu légèrement acide, par *Hoan Nguyen Cong*, *Pierre Chartier* et *Jean Brenet*..... 419

Étude fondamentale d'une électrode double et application à une conception macroscopique du processus de transfert d'électrons dans une réaction unique à deux électrons, par *Jean Brenet*................ 433

Cellules solaires électrochimiques à base de couches minces polycristallines obtenues par évaporation thermique ou par pulvérisation chimique (Spray), par *Pierre Chartier*, *Séga Seck Fall*, *Mamadou Faye*, *Michel Cadène* et *Gérard W. Cohen-Solal*......... 437

Étude des électrodes de générateur électrochimique secondaire à matières actives organiques : influence des paramètres de constitution sur leur conductivité et leur capacité de rétention électrolytique, par *Momar Dieng*, *Gérard Matricali*, *Jean-François Dufeu* et *Michel Guillou*.............................. 553

Id. à matière active organique : influence de leur constitution sur leurs caractéristiques électrochimiques, par *Momar Dieng*, *Gérard Matricali*, *Jean-François Dufeu* et *Michel Guillou*................ 607

Sur la détermination des paramètres cinétiques du système électrochimique Li/Li^+ dans le carbonate de propylène en présence de perchlorate de lithium, par *Corinne Clairet*, *Michel Garreau* et *Jacques Thevenin*. 557

Considération sur la génération photogalvanique de l'hydrogène, par *Philippe Cappelle*, *Marc de Backer*, *Olivier de Witte*, *Georges Feuillade* et *Gérard Lepoutre*. 597

Domaines d'électroactivité et systèmes de référence dans la tétraméthylurée comme solvant, par *Marie-France Lejaille* et *Jacques Bessière*............... 601

Absorption par des électrodes d'or, d'hydrogène produit électrochimiquement, par *Félisa Chao* et *Max Costa*. 603

Chromatographie en phase gazeuse

Étude comparative du comportement de certaines phases stationnaires dans l'analyse de la vitamine D, par *Saliha Khellaf*, *Khélifa Abdeddaïm* et *Moulay-Hassan Guermouche*........................... 611

Métallurgie

Évolution des contraintes résiduelles créées par trempe ou écrouissage dans des aciers au carbone sous l'effet d'un chauffage, par *André-Bernard Vannes*, *Alain Parisot*, *Roger Fougères* et *Maurice Theolier*.. 513

Chimie macromoléculaire

Synthèse de substances macromoléculaires renfermant des motifs monomères dérivés de colorants. Synthèse de molécules colorées copolycondensables du type diimide, par *Alain Le Pape* et *Ernest Maréchal*. 517

Fixation de stéroïdes aux extrémités de chaînes de polyoxyéthylène, par *Abdelaziz Chaabouni*, *Patrick Hubert*, *Jean Néel* et *Édith Dellacherie*........... 521

Dualisme du mécanisme dans la polymérisation hydrolytique du lauryllactame, par *Gérard Froyer* et *Hikaru Sekiguchi*................................ 525

Pages

Synthèse de substances macromoléculaires renfermant des motifs monomères dérivés de colorants. Synthèse de colorants copolycondensables dérivés des anhydrides bromo-4 et amino-4 naphtaliques, par *Alain Le Pape* et *Ernest Maréchal*.................... 561

Id. dérivés des quinacridones, par *Alain Le Pape* et *Ernest Maréchal*............................ 619

Physicochimie macromoléculaire

Diagramme de phase température-concentration du système 1-2 dihexadecyl-sn-glycéro-3-phosphatidyl choline-eau, par *Monique Gervais* et *Bernard Gallot*. 615

Chimie théorique

Théorie de Hückel et aromaticité des annulènes, par *Maurice Cocordano*............................ 441

Cristallochimie

Détermination sur monocristal de la maille cristalline de $CaFe_5O_7$, par *Omer Evrard*, *François Jeannot*, *Bernard Malaman*, *Nicole Tannières* et *Jacques Aubry*. 445

Une nouvelle variété cristalline de la phase $BeAs_2$, par *René Gérardin* et *Jacques Aubry*............ 487

Étude structurale des chromates doubles d'aluminium et d'alcalin : $NaAl(CrO_4)_2, 2H_2O$ et $KAl(CrO_4)_2, 2H_2O$, par *Yannick Cudennec* et *Amédée Riou*..... 565

Chimie analytique

Contribution à l'étude des propriétés complexantes de l'acide monométhylviolurique, par *Yves Vandewalle* et *Jacques Nicole*............................ 491

Chimie minérale

Étude comparée de la cristallisation de divers coprécipités amorphes à base de zircone, par *Monique Heughebaert-Therasse* et *Gérard Montel*.......... 381

Contribution à l'étude des sels de thallium III : le séléniate $Tl_2(SeO_4)_3$, par *Joseph Tudo* et *Bernard Jolibois*...................................... 385

Sur l'aptitude au frittage de systèmes à base de zircone qui cristallisent en phases métastables. Comparaison avec des systèmes qui cristallisent en phase stable, par *Monique Heughebaert-Therasse* et *Gérard Montel*. 423

Le pseudo-binaire CuI-TlI, par *Luc Guen*, *René Marchand* et *Michel Tournoux*.................. 447

Le système ternaire Au-Ge-Te (II) : triangulation, lignes quasi binaires $AuTe_2$-GeTe et Au-GeTe, solution solide ternaire au voisinage de GeTe, par *Bernard Legendre*, *Jean-Charles Rouland* et *Charles Souleau*.. 451

Sur le système arsenic-soufre : étude, entre 500 et 950°C, des équilibres de phases dans le secteur limité par l'arsenic et le sulfure As_2S_2, par *René Ceolin*, *Bernard Legendre* et *Parviz Khodadad*..... 495

Étude structurale des antimoniures V_3Sb_2 et Ti_5Sb_3, par *Jean Steinmetz*, *Bernard Malaman* et *Bernard Roques*.. 499

Formation de phases nouvelles dans le système GeO_2-V_2O_3-VO_2, par *Bernard Cros*, *Hildegard Kerner-Czeskleba*, *Alain Caramel* et *Gilbert Tourné*. 529

Pages

Une adaptation de la technique d'analyse thermique différentielle à l'étude du diagramme d'état de l'arsenic. Interprétation des courbes obtenues, par *René Ceolin* et *Parviz Khodadad* ... 569

Sur les arsénites de potassium, par *Jeanine Masson* et *Henri Guerin* ... 573

Chimie organique

Préparation de disaccharides à jonction glycosidique 1 → 4 : nouvelle synthèse du 1.6-anhydroglucopyrannose sélectivement substitué, par *Gérard Excoffier*, *Didier Gagnaire* et *François Taravel* ... 389

Réduction électrochimique de pyrido [2.3-*b*] pyrazines et de pyrazino [2.3-*b*] pyrazines, par *Joseph Armand*, *Khaled Chekir* et *Jean Pinson* ... 391

Réactivité des difluoro- et phénylhalogénogermylènes vis-à-vis de divers systèmes conjugués, par *Pierre Rivière*, *Jacques Satgé* et *Annie Castel* ... 395

Étude de l'action sur les ortho-esters α-éthyléniques : $R'-CH=CH-C(OR'')_3$, des organométalliques saturés (M = Mg, Li), phényliques (M = Mg, Li) et allyliques (M = Zn, Mg, Li), par *Boun Pong Keuk*, *Jacques Pornet* et *Léone Miginiac* ... 399

Synthèse d'une perhydro *s*-indacènedione pontée, par *Marie-Hélène Dadet* et *Jean Lhomme* ... 427

Réaction apparente de la combinaison anthracène-lithium sur l'éther éthylique, en présence d'un tosylate, par *Éliane Deschamps* et *Jean-Paul Mazaleyrat* ... 455

Synthèses de benzo [*f*] naphthyridines-1.7 et de benzo [*h*] naphthyridines-1.6, par *Alain Godard*, *Daniel Brunet*, *Guy Queguiner* et *Paul Pastour* ... 459

Nouvelle voie d'accès à des conducteurs organiques : action du thiocyanogène sur le tétrathiofulvalène et le tétraméthyltétrathiofulvaiène, par *Helena Strzelecka*, *Louis Giral*, *Jean-Marc Fabre*, *Éliane Torreilles* et *Gérard Brun* ... 463

Pages

Oxydation d'α-monoalkylphénylacétonitriles en présence de chlorure de tétraéthylammonium, par *Jules Jarrousse* et *Jean-Claude Raulin* ... 503

L'étude de l'amphotéricine B dans les solvants hydrophobes : fluorescence de l'acide anilino-1 naphtalène-8 sulfonique (ANS) et variations chiroptiques; relation avec le complexe antifongique-cholestérol, par *Jean Lematre*, *Jacques Vaillier* et *Michel Maugras*. ... 505

Addition d'azides organiques aux diamino-1,2 éthylènes; obtention d'amino 2-amidines, par *Jacques Bourgois* et *Fernand Texier* ... 509

Étude des conditions d'accès aux 1-H-thiéno [3.2-*f*] pyrrolo [1.2-*a*] diazépines-1.4, par *Sylvain Rault*, *Michel Cugnon de Sevricourt* et *Max Robba* ... 533

Sur l'hydrolyse et la dimérisation de dialkylamino α-alkylidène lactones, par *Jacqueline Ficini*, *Jean-Pierre Genêt*, *Jean d'Angelo*, *Samir Falou*, *Guy Évrard* et *François Durant* ... 537

Hydrogénation sélective de méthylcétones α, β-éthyléniques par du rhodium sur support, par *Eugène Ucciani* et *Loïc Tanguy* ... 577

Détermination de la structure d'un déhydrodimère formé au cours de l'addition radicalaire du tétrahydrofuranne au propadiène, par *Évelyne Montaudon*, *Jean Thepenier* et *Robert Lalande* ... 581

Synthèse de dérivés du 4-H naphto (2'.1' : 4.5) cyclohepta (1.2-*b*) furanne et du 4-H benzo (*f*) furo (2.3-*c*) 10-H thiépine, par *Louis Mavoungou Gomès*. ... 623

Chimie biologique

La polycarpine, nouvel alcaloïde isoquinoléique de l'*Enantia polycarpa* Engl. et Diels, Annonacées, par *Akino Jössang*, *Michel Lebœuf*, *André Cavé*, *Mohamed Damak* et *Claude Riche* ... 467

II. — AUTEURS

MM. Pages

A

ABDEDDAÏM (Khélifa). — Voir *Khellaf* (*Saliha*) et *divers* 611

ANGELO (Jean d'). — Voir *Ficini* (*Jacqueline*) et *divers* 537

ANTIC-FIDANČEV (Élisabeth) et Paul CARO. — Spectre d'absorption optique de la phase β-alumine au néodyme 471

ARMAND (Joseph), Khaled CHEKIR et Jean PINSON. — Réduction électrochimique de pyrido [2.3-*b*] pyrazines et de pyrazino [2.3-*b*] pyrazines 391

ASSAF (Abdelghani). — Voir *Zahra* (*Jean-Pierre*) et *divers* 429

AUBRY (Jacques). — Voir *Evrard* (*Omer*) et *divers* 445

— Voir *Gérardin* (*René*) 487

B

BACKER (Marc de). — Voir *Cappelle* (*Philippe*) et *divers* 597

BESSIÈRE (Jacques). — Voir *Lejaille* (*Marie-France*). 601

BIANCHI (Daniel), Gérard PAJONK et Stanislas-Jean TEICHNER. — Comparaison des spectres d'absorption infrarouge du butène-1, du méthylcyclopropane et de l'isobutylène adsorbés sur une alumine delta 475

BOUCHET (Danièle), Louisette PRIESTER et Paul LACOMBE. — Influence des hétérogénéités microstructurales d'un alliage fer-chrome à 9 % en poids de chrome sur le domaine d'activité des courbes potentiocinétiques tracées à potentiels croissants et décroissants 415

BOUCHY (Alain) et Georges ROUSSY. — Spectre micro-onde de la molécule d'isocyanate de vinyle 411

BOUN PONG KEUK, Jacques PORNET et Léone MIGINIAC. — Étude de l'action sur les orthoesters α-éthyléniques : $R'-CH=CH-C(OR'')_3$, des organométalliques saturés (M = Mg, Li), phényliques (M = Mg, Li) et allyliques (M = Zn, Mg, Li). 399

BOURGOIS (Jacques) et Fernand TEXIER. — Addition d'azides organiques aux diamino-1,2 éthylènes; obtention d'amino 2-amidines 509

BRENET (Jean). — Étude fondamentale d'une électrode double et application à une conception macroscopique du processus de transfert d'électrons dans une réaction unique à deux électrons 433

— Voir *Hoan Nguyen Cong* et *divers* 419

BRUN (Bernard). — Voir *Kamenka* (*Nicole*) et *divers*. 403

BRUN (Gérard). — Voir *Strzelecka* (*Helena*) et *divers*. 463

BRUNET (Daniel). — Voir *Godard* (*Alain*) et *divers* 459

C

CADÈNE (Michel). — Voir *Chartier* (*Pierre*) et *divers*. 437

CAPPELLE (Philippe), Marc de BACKER, Olivier de WITTE, Georges FEUILLADE et Gérard LEPOUTRE. — Considération sur la génération photogalvanique de l'hydrogène 597

MM. Pages

CARAMEL (Alain). — Voir *Cros* (*Bernard*) et *divers* 529

CARO (Paul). — Voir *Antic-Fidančev* (*Élisabeth*) 471

CARRU (Jean-Claude). — Voir *Gengembre* (*Léon*) et *divers* 541

CASTEL (Annie). — Voir *Rivière* (*Pierre*) et *divers*. 395

CAVÉ (André). — Voir *Jössang* (*Akino*) et *divers* 467

CEOLIN (René) et Parviz KHODADAD. — Une adaptation de la technique d'analyse thermique différentielle à l'étude du diagramme d'état de l'arsenic. Interprétation des courbes obtenues 569

CEOLIN (René), Bernard LEGENDRE et Parviz KHODADAD. — Sur le système arsenic-soufre : étude, entre 500 et 950°C, des équilibres de phases dans le secteur limité par l'arsenic et le sulfure As_2S_2. 495

CHAABOUNI (Abdelaziz), Patrick HUBERT, Jean NÉEL et Édith DELLACHERIE. — Fixation de stéroïdes aux extrémités de chaînes de polyoxyéthylène 521

CHAO (Félisa) et Max COSTA. — Absorption par des électrodes d'or, d'hydrogène produit électrochimiquement 603

CHAPOTON (Alain). — Voir *Gengembre* (*Léon*) et *divers* 541

CHARTIER (Pierre). — Voir *Hoan Nguyen Cong* et *divers* 419

CHARTIER (Pierre), Séga Seck FALL, Mamadou FAYE, Michel CADÈNE et Gérard W. COHEN-SOLAL. — Cellules solaires électrochimiques à base de couches minces polycristallines obtenues par évaporation thermique ou par pulvérisation chimique (Spray) 437

CHEKIR (Khaled). — Voir *Armand* (*Joseph*) et *divers* 391

CHING-FAI NG et Guy-Antonin MARTIN. — Empoisonnement par le sulfure d'hydrogène des catalyseurs Ni/SiO_2 étudié par méthode magnétique et chimisorption du monoxyde de carbone 589

CHORRO (Michèle). — Voir *Kamenka* (*Nicole*) et *divers* 403

CLAIRET (Corinne), Michel GARREAU et Jacques THEVENIN. — Sur la détermination des paramètres cinétiques du système électrochimique Li/Li^+ dans le carbonate de propylène en présence de perchlorate de lithium 557

COCORDANO (Maurice). — Théorie de Hückel et aromaticité des annulènes 441

COHEN-SOLAL (Gérard W.). — Voir *Chartier* (*Pierre*) et *divers* 437

COSTA (Max). — Voir *Chao* (*Félisa*) 603

CROS (Bernard), Hildegard KERNER-CZESKLEBA, Alain CARAMEL et Gilbert TOURNÉ. — Formation de phases nouvelles dans le système GeO_2-V_2O_3-VO_2 529

CUDENNEC (Yannick) et Amédée RIOU. — Étude structurale des chromates doubles d'aluminium et d'alcalin : $NaAl(CrO_4)_2$, $2H_2O$ et $KAl(CrO_4)_2$, $2H_2O$ 565

MM. Pages

CUGNON DE SEVRICOURT (Michel). — Voir *Rault* (*Sylvain*) et *divers* 533

D

DADET (Marie-Hélène) et Jean LHOMME. — Synthèse d'une perhydro *s*-indacènedione pontée .. 427

DAMAK (Mohamed). — Voir *Jössang* (*Akino*) et *divers* 467

DELLACHERIE (Édith). — Voir *Chaabouni* (*Abdelaziz*) et *divers* 521

DESCHAMPS (Éliane) et Jean-Paul MAZALEYRAT. — Réaction apparente de la combinaison anthracène-lithium sur l'éther éthylique, en présence d'un tosylate 455

DIENG (Momar), Gérard MATRICALI, Jean-François DUFEU et Michel GUILLOU. — Étude des électrodes de générateur électrochimique secondaire à matières actives organiques : influence des paramètres de constitution sur leur conductivité et leur capacité de rétention électrolytique 553

— Étude des électrodes de générateur électrochimique à matière active organique : influence de leur constitution sur leurs caractéristques électrochimiques 607

DUFEU (Jean-François). — Voir *Dieng* (*Momar*) et *divers* 553, 607

DUMAS (Jean-Pierre). — Surfusion et existence de phases cristallines métastables du chloroforme, du 1-2-dichlorobenzène et du *o*-xylène 549

DURANT (François). — Voir *Ficini* (*Jacqueline*) et *divers* 537

E

ÉVRARD (Guy). — Voir *Ficini* (*Jacqueline*) et *divers* .. 537

EVRARD (Omer), François JEANNOT, Bernard MALAMAN, Nicole TANNIÈRES et Jacques AUBRY. — Détermination sur monocristal de la maille cristalline de $CaFe_5O_7$ 445

EXCOFFIER (Gérard), Didier GAGNAIRE et François TARAVEL. — Préparation de disaccharides à jonction glycosidique 1 → 4 : nouvelle synthèse du 1.6-anhydroglucopyrannose sélectivement substitué 389

F

FABRE (Jean-Marc). — Voir *Strzelecka* (*Helena*) et *divers* 463

FALL (Séga Seck). — Voir *Chartier* (*Pierre*) et *divers*. 437

FALOU (Samir). — Voir *Ficini* (*Jacqueline*) et *divers* .. 537

FAURE (Robert). — Voir *Zahra* (*Jean-Pierre*) et *divers* 429

FAYE (Mamadou). — Voir *Chartier* (*Pierre*) et *divers*. 437

FEUILLADE (Georges). — Voir *Cappelle* (*Philippe*) et *divers* 597

FICINI (Jacqueline), Jean-Pierre GENÊT, Jean d'ANGELO, Samir FALOU, Guy ÉVRARD et François DURANT. — Sur l'hydrolyse et la dimérisation de dialkylamino α-alkylidène lactones 537

FONTELL (Krister). — Voir *Kamenka* (*Nicole*) et *divers* 403

FOUGÈRES (Roger). — Voir *Vannes* (*André-Bernard*) et *divers* 513

MM. Pages

FRANCK (Jean-Pierre). — Voir *Roumegous* (*Alain*) et *divers* 593

FROYER (Gérard) et Hikaru SEKIGUCHI. — Dualisme du mécanisme dans la polymérisation hydrolytique du lauryllactame 525

G

GAGNAIRE (Didier). — Voir *Excoffier* (*Gérard*) et *divers* 389

GALLOT (Bernard). — Voir *Gervais* (*Monique*) 615

GARREAU (Michel). — Voir *Clairet* (*Corinne*) et *divers*. 557

GENÊT (Jean-Pierre). — Voir *Ficini* (*Jacqueline*) et *divers* 537

GENGEMBRE (Léon), Jean-Claude CARRU, Alain CHAPOTON et Bernard VANDORPE. — Contribution à l'étude de la structure superficielle des gels de silice à partir de l'analyse des spectres diélectriques et infrarouges 541

GÉRARDIN (René) et Jacques AUBRY. — Une nouvelle variété cristalline de la phase $BeAs_2$ 487

GERVAIS (Monique) et Bernard GALLOT. — Diagramme de phase température-concentration du système 1-2 dihexadecyl-sn-glycéro-3-phosphatidyl choline-eau 615

GIRAL (Louis). — Voir *Strzelecka* (*Helena*) et *divers*. 463

GODARD (Alain), Daniel BRUNET, Guy QUEGUINER et Paul PASTOUR. — Synthèses de benzo [*f*] naphthyridines-1.7 et de benzo [*h*] naphthyridines-1.6 459

GUEN (Luc), René MARCHAND et Michel TOURNOUX. — Le pseudo-binaire CuI-TlI 447

GUERIN (Henri). — Voir *Masson* (*Jeanine*) 573

GUERMOUCHE (Moulay-Hassan). — Voir *Khellaf* (*Saliha*) et *divers* 611

GUILLOU (Michel). — Voir *Dieng* (*Momar*) et *divers* 553, 607

H

HEUGHEBAERT-THERASSE (Monique) et Gérard MONTEL. — Étude comparée de la cristallisation de divers coprécipités amorphes à base de zircone. 381

— Sur l'aptitude au frittage de systèmes à base de zircone qui cristallisent en phases métastables. Comparaison avec des systèmes qui cristallisent en phase stable 423

HOAN NGUYEN CONG, Pierre CHARTIER et Jean BRENET. — Réduction électrocatalytique de l'oxygène sur électrodes solides d'oxydes mixtes contenant des ions manganèse : cas des manganites de cuivre $Cu_xMn_{3-x}O_4$, $0 < x < 1,8$ en milieu légèrement acide 419

HUBERT (Patrick). — Voir *Chaabouni* (*Abdelaziz*) et *divers* 521

J

JARROUSSE (Jules) et Jean-Claude RAULIN. — Oxydation d'α-monoalkylphénylacétonitriles en présence de chlorure de tétraéthylammonium 503

JEANNOT (François). — Voir *Evrard* (*Omer*) et *divers* 445

JOLIBOIS (Bernard). — Voir *Tudo* (*Joseph*) 385

MM. Pages

JÖSSANG (Akino), Michel LEBŒUF, André CAVÉ, Mohamed DAMAK et Claude RICHE. — La polycarpine, nouvel alcaloïde isoquinoléique de l'*Enantia polycarpa* Engl. et Diels, Annonacées... 467

K

KAMENKA (Nicole), Björn LINDMAN, Krister FONTELL, Michèle CHORRO et Bernard BRUN. — Effets des électrolytes dans les solutions de tensioactifs : Étude par autodiffusion............... 403

KERNER-CZESKLEBA (Hildegard). — Voir *Cros* (*Bernard*) et *divers*............................ 529

KHELLAF (Saliha), Khélifa ABDEDDAÏM et Moulay-Hassan GUERMOUCHE. — Étude comparative du comportement de certaines phases stationnaires dans l'analyse de la vitamine D................. 611

KHODADAD (Parviz). — Voir *Ceolin* (*René*) et *divers*.. 495

— Voir *Ceolin* (*René*)......................... 569

KOLSI (Abdel Waheb). — Système Na_3PO_4-$Cu_3(PO_4)_2$: diagramme de phase et étude cristallochimique des orthophosphates doubles........... 483

L

LACOMBE (Paul). — Voir *Bouchet* (*Danièle*) et *divers*.. 415

LALANDE (Robert). — Voir *Montaudon* (*Évelyne*) et *divers*.. 581

LEBŒUF (Michel). — Voir *Jössang* (*Akino*) et *divers*. 467

LEGENDRE (Bernard). — Voir *Ceolin* (*René*) et *divers*.. 495

LEGENDRE (Bernard), Jean-Charles ROULAND et Charles SOULEAU. — Le système ternaire Au-Ge-Te (II) : triangulation, lignes quasi binaires $AuTe_2$-GeTe et Au-GeTe, solution solide ternaire au voisinage de GeTe......................... 451

LEJAILLE (Marie-France) et Jacques BESSIÈRE. — Domaines d'électroactivité et systèmes de référence dans la tétraméthylurée comme solvant.......... 601

LEMATRE (Jean), Jacques VAILLIER et Michel MAUGRAS. — L'étude de l'amphotéricine B dans les solvants hydrophobes : fluorescence de l'acide anilino-1 naphtalène-8 sulfonique (ANS) et variations chiroptiques; relation avec le complexe antifongique-cholestérol....................... 505

LE PAPE (Alain) et Ernest MARÉCHAL. — Synthèse de substances macromoléculaires renfermant des motifs monomères dérivés de colorants. Synthèse de molécules colorées copolycondensables du type diimide.. 517

— Id. Synthèse de colorants copolycondensables dérivés des anhydrides bromo-4 et amino-4 naphtaliques.. 561

— Id. Synthèse de colorants copolycondensables dérivés des quinacridones...................... 619

LEPOUTRE (Gérard). — Voir *Cappelle* (*Philippe*) et *divers*.. 597

LHOMME (Jean). — Voir *Dadet* (*Marie-Hélène*).. 427

LINDMAN (Björn). — Voir *Kamenka* (*Nicole*) et *divers*.. 403

MM. Pages

M

MALAMAN (Bernard). — Voir *Evrard* (*Omer*) et *divers*.. 445

— Voir *Steinmetz* (*Jean*) et *divers*.............. 499

MARCHAND (René). — Voir *Guen* (*Luc*) et *divers*.. 447

MARÉCHAL (Ernest). — Voir *Le Pape* (*Alain*) 517, 561, 619

MARTIN (Guy-Antonin). — Mécanisme de l'hydrogénolyse de l'éthane sur catalyseurs de nickel........ 479

— Voir *Ching-Fai Ng*.......................... 589

MASSON (Jeanine) et Henri GUERIN. — Sur les arsénites de potassium............................ 573

MATRICALI (Gérard). — Voir *Dieng* (*Momar*) et *divers*.................................... 553, 607

MAUGRAS (Michel). — Voir *Lematre* (*Jean*) et *divers*. 505

MAVOUNGOU GOMÈS (Louis). — Synthèse de dérivés du 4-H naphto (2'.1' : 4.5) cyclohepta (1.2-*b*) furanne et du 4-H benzo (*f*) furo (2.3-*c*) 10-H thiépine.................................. 623

MAZALEYRAT (Jean-Paul). — Voir *Deschamps* (*Éliane*).. 455

MIGINIAC (Léone). — Voir *Boun Pong Keuk* et *divers*.. 399

MONTARNAL (Roger). — Voir *Roumegous* (*Alain*) et *divers*....................................... 593

MONTAUDON (Évelyne), Jean THEPENIER et Robert LALANDE. — Détermination de la structure d'un déhydrodimère formé au cours de l'addition radicalaire du tétrahydrofuranne au propadiène... 581

MONTEL (Gérard). — Voir *Heughebaert-Therasse* (*Monique*).............................. 381, 423

N

NÉEL (Jean). — Voir *Chaabouni* (*Abdelaziz*) et *divers*. 521

NICOLE (Jacques). — Voir *Vandewalle* (*Yves*)..... 491

P

PAJONK (Gérard). — Voir *Bianchi* (*Daniel*) et *divers*. 475

PARISOT (Alain). — Voir *Vannes* (*André-Bernard*) et *divers*....................................... 513

PASTOUR (Paul). — Voir *Godard* (*Alain*) et *divers*.. 459

PINSON (Jean). — Voir *Armand* (*Joseph*) et *divers*. 391

PORNET (Jacques). — Voir *Boun Pong Keuk* et *divers*. 399

POTTIER (Marie-Jeanne), Ursula SCHRODER et Pierre TARTE. — Influence de cations étrangers sur l'obtention et la stabilité des variétés cristallines et vitreuse de l'orthoborate de bismuth $BiBO_3$....... 407

PRIESTER (Louisette). — Voir *Bouchet* (*Danièle*) et *divers*....................................... 415

Q

QUEGUINER (Guy). — Voir *Godard* (*Alain*) et *divers*. 459

R

RAULIN (Jean-Claude). — Voir *Jarrousse* (*Jules*).. 503

RAULT (Sylvain), Michel CUGNON DE SEVRICOURT et Max ROBBA. — Étude des conditions d'accès aux 1-H-thiéno [3.2-*f*] pyrrolo [1.2-*a*] diazépines-1.4................................ 533

MM. Pages

RICHE (Claude). — Voir *Jössang* (*Akino*) et *divers*.. 467

RIOU (Amédée). — Voir *Cudennec* (*Yannick*)........ 565

RIVIÈRE (Pierre), Jacques SATGÉ et Annie CASTEL. — Réactivité des difluoro- et phénylhalogénogermylènes vis-à-vis de divers systèmes conjugués........ 395

ROBBA (Max). — Voir *Rault* (*Sylvain*) et *divers*.... 533

ROQUES (Bernard). — Voir *Steinmetz* (*Jean*) et *divers*. 499

ROSSI (Annie). — Voir *Vidal* (*Christian*) et *divers*..... 585

ROULAND (Jean-Charles). — Voir *Legendre* (*Bernard*) et *divers*.............................. 451

ROUMEGOUS (Alain), Jean-Pierre FRANCK et Roger MONTARNAL. — Mise en évidence d'un mécanisme monofonctionnel pour l'isomérisation du pentane normal sur alumine chlorée............. 593

ROUSSY (Georges). — Voir *Bouchy* (*Alain*)........ 411

ROUX (Jean-Claude). — Voir *Vidal* (*Christian*) et *divers*.................................... 585

S

SATGÉ (Jacques). — Voir *Rivière* (*Pierre*) et *divers*. 395

SCHRODER (Ursula). — Voir *Pottier* (*Marie-Jeanne*) et *divers*.................................. 407

SEKIGUCHI (Hikaru). — Voir *Froyer* (*Gérard*)..... 525

SOULEAU (Charles). — Voir *Legendre* (*Bernard*) et *divers*.................................. 451

STEINMETZ (Jean), Bernard MALAMAN et Bernard ROQUES. — Étude structurale des antimoniures V_3Sb_2 et Ti_5Sb_3....................... 499

STRZELECKA (Helena), Louis GIRAL, Jean-Marc FABRE, Éliane TORREILLES et Gérard BRUN. — Nouvelle voie d'accès à des conducteurs organiques : action du thiocyanogène sur le tétrathiofulvalène et le tétraméthyltétrathiofulvalène....... 463

T

TANGUY (Loïc). — Voir *Ucciani* (*Eugène*)......... 577

TANNIÈRES (Nicole). — Voir *Evrard* (*Omer*) et *divers*.................................... 445

TARAVEL (François). — Voir *Excoffier* (*Gérard*) et *divers*.................................... 389

TARTE (Pierre). — Voir *Pottier* (*Marie-Jeanne*) et *divers*.................................. 407

TEICHNER (Stanislas-Jean). — Voir *Bianchi* (*Daniel*) et *divers*.................................. 475

TEXIER (Fernand). — Voir *Bourgois* (*Jacques*).... 509

THEOLIER (Maurice). — Voir *Vannes* (*André-Bernard*) et *divers*.................................. 513

THEPENIER (Jean). — Voir *Montaudon* (*Évelyne*) et *divers*.................................... 581

THEVENIN (Jacques). — Voir *Clairet* (*Corinne*) et *divers*.................................... 557

TORREILLES (Éliane). — Voir *Strzelecka* (*Helena*) et *divers*.................................. 463

TOURNÉ (Gilbert). — Voir *Cros* (*Bernard*) et *divers*.. 529

TOURNOUX (Michel). — Voir *Guen* (*Luc*) et *divers*. 447

TUDO (Joseph) et Bernard JOLIBOIS. — Contribution à l'étude des sels de thallium III : le séléniate $Tl_2(SeO_4)_3$................................ 385

U

UCCIANI (Eugène) et Loïc TANGUY. — Hydrogénation sélective de méthylcétones α, β-éthyléniques par du rhodium sur support.................... 577

V

VAILLIER (Jacques). — Voir *Lematre* (*Jean*) et *divers*. 505

VALLET (Pierre). — Sur les grandeurs thermodynamiques de la wüstite solide...................... 545

VANDEWALLE (Yves) et Jacques NICOLE. — Contribution à l'étude des propriétés complexantes de l'acide monométhylviolurique................ 491

VANDORPE (Bernard). — Voir *Gengembre* (*Léon*) et *divers*.................................... 541

VANNES (André-Bernard), Alain PARISOT, Roger FOUGÈRES et Maurice THEOLIER. — Évolution des contraintes résiduelles créées par trempe ou écrouissage dans des aciers au carbone sous l'effet d'un chauffage.............................. 513

VIDAL (Christian), Jean-Claude ROUX et Annie ROSSI. — Analyse cinétique d'une réaction chimique oscillante entretenue.......................... 585

VINCENT (Émile-Jean). — Voir *Zahra* (*Jean-Pierre*) et *divers*.................................. 429

W

WAEGELL (Bernard). — Voir *Zahra* (*Jean-Pierre*) et *divers*.................................. 429

WITTE (Olivier de). — Voir *Cappelle* (*Philippe*) et *divers*.................................... 597

Z

ZAHRA (Jean-Pierre), Robert FAURE, Abdelghani ASSAF, Émile-Jean VINCENT et Bernard WAEGELL. — Relaxation spin-réseau de dérivés de la bicyclo [3.2.1] octanone-3. Étude en résonance magnétique nucléaire du carbone-13............. 429

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. – *Contribution thermique à l'effet magnéto-électrique dans le nitrate de potassium fondu entre* 365 *et* 425°C. Note (*) de **Danièle Guerin-Ouler**, **Michel Hericher** et **Camille Nicollin**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous mettons en évidence et nous mesurons un effet thermique dans un électrolyte fondu soumis à deux champs électrique et magnétique continus et perpendiculaires entre eux.

The magnetoelectric effect produced by the action of the combined, mutually perpendicular, homogeneous and constant, electric and magnetic fields is studied in molten potassium nitrate. The salt is contained in a rectangular cell. A temperature gradient is measured between two opposite points of the cell. The heating due to this thermomagnetoelectric effect occurs in the sense of the Laplace force.

L'action combinée d'un champ électrique $\vec{E}$ constant, uniforme et continu dirigé selon O*x*, et d'un champ magnétique $\vec{H}$ homogène, constant et continu selon la direction O*y*, sur un électrolyte fondu contenu dans une cellule parallélépipédique tend à engendrer un déplacement dans le même sens de tous les porteurs de charge, quel que soit leur signe, suivant la troisième direction perpendiculaire O*z*. Ce phénomène appelé « effet magnéto-électrique » se traduit tout comme dans les solutions aqueuses d'électrolytes [(1) à (10)] par différentes manifestations [(11) à (14)]. Nous présentons ici la contribution thermique nommée « effet thermomagnéto-électrique ».

L'enceinte isotherme est constituée d'un four vertical de 55 mm de diamètre intérieur et de 500 mm de haut. Ce four, construit par nous, a trois enroulements indépendants non inductifs. Associé à sa triple régulation « Drusch », il permet d'avoir une température homogène à mieux que 1°C sur toute la hauteur occupée par la cellule (200 mm) ainsi qu'une température constante à mieux que 0,1°C en chaque point.

L'induction magnétique continue est fournie par un électro-aimant « Beaudouin » dont les pièces polaires cyclindriques d'axe horizontal ont un diamètre de 160 mm et laissent un entrefer de 110 mm occupé par le four. Dans ces conditions, l'induction est homogène dans tout le domaine occupé par le parallélépipède et sa valeur maximale égale 0,465 T.

Le courant d'électrolyse est fourni par un intentiostat « Tacussel ».

La cellule conçue et réalisée par l'un d'entre nous est en « Pyrex » et a une forme générale en U. Elle comprend les éléments suivants représentés sur la figure 1 :

– un parallélépipède rectangle A dont les dimensions intérieures sont $2 \times 25 \times 70$ mm;

– deux tubes B de 6 mm de diamètre extérieur terminés en haut par un élargissement et soudés au parallélépipède suivant son axe de symétrie vertical;

– deux compartiments mobiles d'électrolyse C plongeant dans les élargissements précédents. Chacun est constitué d'un tube de 8 mm de diamètre extérieur fermé à sa base, percé dans sa partie supérieure d'un trou latéral de 2 mm de diamètre et terminé en haut par un entonnoir;

– deux électrodes de platine D gainées de « Pyrex », dont seule l'extrémité inférieure placée au fond des compartiments d'électrolyse est dénudée;

— le thermocouple différentiel $t-t'$ en platine-platine rhodié. Les fils sont gainés de « Pyrex » et chaque soudure est noyée dans du « Pyrex » dont l'épaisseur est très fine sur un côté et épaisse dans toutes les autres directions. Par l'intermédiaire de deux tubes F,

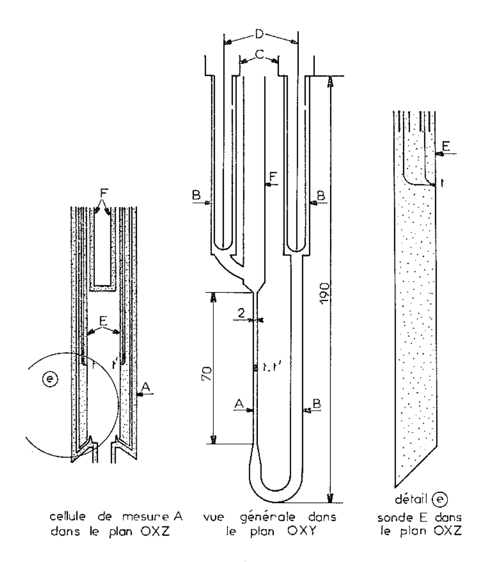


Fig. 1

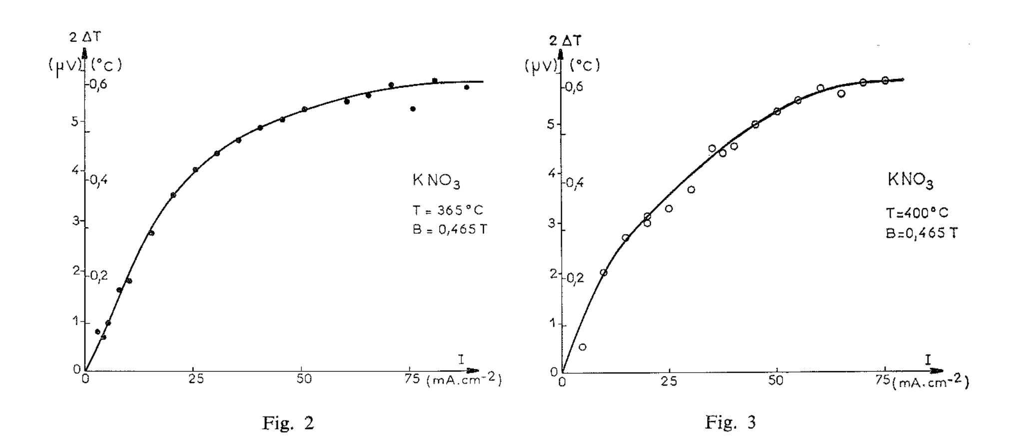


Fig. 2 Fig. 3

ces deux sondes E coulissent verticalement à l'intérieur du parallélépipède le long des deux petits côtés et, une fois en place, les deux soudures sont alignées sur son axe horizontal de symétrie et distantes de 15 mm. Les dimensions utiles du parallélépipède sont ainsi de $2 \times 15 \times 70$ mm.

L'appareil de lecture auquel est relié le thermocouple différentiel est un « graphispot enregistreur Sefram » utilisé sur la sensibilité 2,5 μV/cm.

En présence du seul champ électrique le thermocouple différentiel détecte une différence de température initiale δT_0 proche de zéro. L'application de l'induction magnétique modifie cette différence de température qui se stabilise après 10 à 20 mn à une valeur δT_1. En inversant le sens de l'induction magnétique, la différence de température δT est instantanément modifiée et retrouve après un délai de 1 à 2 mn un nouveau régime stationnaire auquel correspond la valeur δT_2. La différence $|\delta T_2 - \delta T_1|$ représente le double de l'effet thermomagnéto-électrique ΔT et le gradient de température est orienté suivant la force de Laplace.

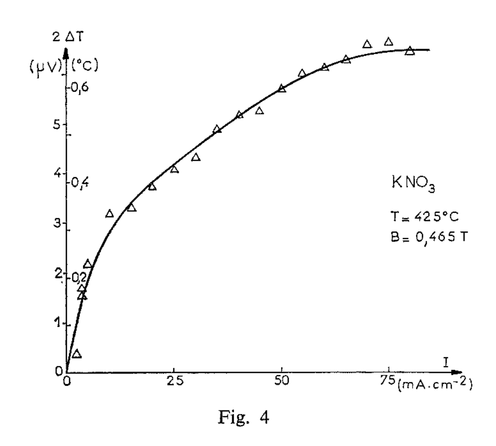


Fig. 4

Cet effet change de signe lorsque le courant ou l'induction change de sens. Pour des raisons de commodité, nous procédons systématiquement par inversion du sens de l'induction, ce qui évidemment entraîne une variation de flux pendant environ 2 s mais ne perturbe pas fondamentalement les mesures puisque nous attendons l'équilibre, les paliers étant alors très stables.

Cette étude est faite avec le nitrate de potassium « RP pour analyses Prolabo » pour les températures de 365, 400 et 425°C et avec la valeur unique de 0,465 T pour l'induction. Pour chaque température, l'effet thermomagnéto-électrique est mesuré en fonction de la densité du courant d'électrolyse jusqu'à au moins 75 mA/cm^2 et les résultats sont reportés sur les figures 2, 3 et 4.

Les courbes ont la même allure. Pour les faibles valeurs de la densité de courant, l'effet est proportionnel à celle-ci. Les courbes changent ensuite de pente et tendent finalement vers un palier.

Cet effet thermique peut s'expliquer par la répartition non homogène des lignes de courant et par suite de l'effet Joule à l'intérieur de l'électrolyte soumis à la force magnéto-électrique. Tant que cette force n'est pas trop importante, la cellule peut être considérée comme adiabatique et l'effet thermomagnéto-électrique est proportionnel à la force. Par contre, pour les valeurs plus importantes de la densité de courant, les fuites thermiques à travers la paroi de verre ne sont plus négligeables et le palier horizontal à partir de 70 mA/cm^2 s'explique par le transfert de chaleur entre le sel et l'enceinte isotherme.

Le gradient de température entre les deux côtés de la cellule engendre, par suite du pouvoir thermo-électrique du sel fondu, un potentiel. Pour 25 mA/cm^2 par exemple,

nous mesurons environ 0,4°C. Or, le pouvoir thermo-électrique est de l'ordre de 500 μV/degré ([15]). Par suite, l'effet thermomagnéto-électrique contribue pour sensiblement 200 μV, soit environ 5 %, à la tension magnéto-électrique mesurée par ailleurs [([13]), ([14])].

(*) Séance du 14 février 1977.

([1]) J. EULER, *Elektrochem. Z.*, 12, 1960, p. 537.

([2]) A. M. EVSEEV, *Zh. Fiz. Khim. S.S.S.R.*, 36, 1962, p. 1610.

([3]) D. LAFORGUE-KANTZER, *J. Phys.*, 25, 1964, p. 840; *Electrochim. Acta*, 10, 1965, p. 585; A. OLIVIER, C. NICOLLIN et D. LAFORGUE-KANTZER, *Ann. Univ. Reims et A.R.E.R.S.*, 6, 1968, p. 14; M. AMMAR, *Thèse 3e Cycle*, Lyon, 1970; M. AMMAR, A. LAFORGUE et D. LAFORGUE-KANTZER, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2140.

([4]) P. MERGAULT et J. PAGES-NELSON, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4656; 269, série C, 1969, p. 12; 271, série C, 1970, p. 665; J. PAGES-NELSON, *Thèse*, Paris, 1969; *Ann. Phys.*, 4, 1969, p. 448.

([5]) L. POPOVA et I. POPOV, *Natura*, 2, 1968, p. 75.

([6]) A. OLIVIER, C. NICOLLIN, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 733; A. PREUD'HOMME, *Thèse 3e cycle*, Reims, 1970; A. OLIVIER, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 529; A. OLIVIER, A. PREUD'HOMME et D. LAFORGUE-KANTZER, *Comptes rendus*, 271, Série C, 1970, p. 1424.

([7]) A. M. YARGULOVA, *Bull. Acad. Sc. Georgie*, U.R.S.S., 56, 1969, p. 325.

([8]) A. OLIVIER, E. TRONEL-PEYROZ et D. LAFORGUE-KANTZER, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1609; E. TRONEL-PEYROZ, *Thèse 3e cycle*, Reims, 1974; E. TRONEL-PEYROZ, A. OLIVIER, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 997; A. OLIVIER et E. TRONEL-PEYROZ, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1027.

([9]) M. KHALIFA, A. A. ABDEL-HAMID et M. M. Sh. ABDEL-SALAM, *Z. Phys. Chemie*, 246, 1971, p. 71; 247, 1971, p. 273 et p. 333.

([10]) L. A. BLYUMENFEL'D, G. N. ZATSEPINA, E. Ya. POZIN et S. V. TUL'SKII, *Russian J. Phys. Chem.*, 46, 1972, p. 1184.

([11]) C. NICOLLIN, A. OLIVIER et D. GUERIN-OULER, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 772; D. GUERIN-OULER, C. NICOLLIN et A. OLIVIER, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1500.

([12]) D. GUERIN-OULER, *Thèse 3e cycle*, Reims, 1970.

([13]) D. GUERIN-OULER et C. NICOLLIN, Communication orale aux journées d'étude sur les sels fondus, Marseille 24-26 mai 1976.

([14]) D. GUERIN-OULER et C. NICOLLIN, Communication orale à la 6e EUCHEM conférence *Molten Salts*, Noordwijkerhout, Pays-Bas, 29 août-3 septembre 1976.

([15]) J. KEUNING, *Thèse*, Amsterdam, 1976.

Laboratoire d'Électrochimie,
Faculté des Sciences,
B.P. n° 347,
51062 *Reims Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence d'un isomère* trans *tendu de l'acétyl-*1-*cyclohexène et d'une forme métastable attribuée à un état triplet orthogonal.* Note (*) de **Roland Bonneau** et **Philippe Fornier de Violet**, transmise par M. Adolphe Pacault.

L'excitation par impulsion laser de l'acétyl-1-cyclohexène en solution dans le cyclohexane ou dans des solvants polaires donne lieu à deux absorptions transitoires distinctes qui sont attribuées l'une à la forme *trans* tendue du composé et l'autre vraisemblablement à l'état triplet orthogonal.

Laser flash photolysis of acetyl 1-*cyclohexene in polar and non polar solvents gives rise to two transient absorptions with maxima at* 350 *and* 280 *nm that can be attributed respectively to the* trans *form of the acetyl* 1-*cyclohexene and, tentatively, to the orthogonal triplet.*

Nous avons examiné en spectroscopie par éclairs, les absorptions transitoires produites lors de l'excitation de l'acétyl 1-cyclohexène par des impulsions lumineuses d'une durée de 3 ns fournies par un laser à verre dopé au néodyme, dont la fréquence est triplée (353 nm) ou quadruplée (265 nm). Dans les solvants polaires, tels que l'acétonitrile ou le méthanol, l'excitation est faite à 265 nm, longueur d'onde où les bandes d'absorption $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ de l'acétyl-1-cyclohexène se recouvrent partiellement. Dans le cyclohexane, où ces bandes sont bien séparées, les résultats obtenus sont identiques que l'excitation soit effectuée à 265 nm, dans la bande $\pi\pi^*$, ou 353 nm dans la bande $n\pi^*$. Quel que soit le solvant utilisé, on observe deux espèces transitoires distinctes par leur durée de vie et par leurs spectres d'absorption (*fig.* 1).

L'espèce I, présentant un maximum d'absorption vers 280 nm, se forme en moins de 5 ns, temps de résolution de notre appareillage, et disparaît selon une loi du premier ordre avec une durée de vie voisine de 20 ns. La durée de vie de l'espèce II, dont le maximum d'absorption est situé vers 345 nm, est de l'ordre de 15 µs dans l'acétonitrile et le cyclohexane et de 0,35 µs environ dans le méthanol. L'absorption transitoire révélant cette seconde espèce se forme selon une cinétique complexe comportant une partie rapide, inférieure à 5 ns, et une partie lente de l'ordre de 40 ns. L'importance relative de la partie rapide est plus grande entre 330 et 350 nm que dans le domaine 380-400 nm ce qui semble indiquer que vers les courtes longueurs d'onde, l'espèce I, à formation rapide, contribue partiellement à l'absorption transitoire observée pendant les premières dizaines de nanosecondes. Il est donc difficile de savoir si l'espèce II se forme uniquement par le processus lent (en quelques 40 ns) ou par deux processus, dont l'un serait lent et l'autre rapide; mais il paraît certain que la formation lente de l'espèce II correspond à la disparition de l'espèce I.

Nous attribuons la bande d'absorption présentant un maximum vers 345 nm à la forme *trans* de l'acétyl-1-cyclohexane pour les raisons suivantes :

— il ne peut s'agir d'une espèce à l'état triplet étant donné que la durée de vie est insensible à l'oxygène dissous et qu'elle continue à apparaître bien après la fin de l'éclair d'excitation;

— la durée de vie dans le cyclohexane et dans l'acétonitrile est très voisine de celle du composé de structure cyclique analogue, le *trans* phényl 1-cyclohexène ([1]);

— le spectre d'absorption est déplacé de 15 800 cm^{-1} vers le rouge par rapport à celui de la forme stable *cis*, en bon accord avec le déplacement spectral prévu entre les formes *cis* et *trans* des cycloalcènes ([2]);

— l'espèce transitoire réagit avec les alcools comme en témoigne la diminution de la durée de vie de 15 µs dans l'acétonitrile ou le cyclohexane à 0,35 µs dans le méthanol, en bon accord avec le fait que les alcools s'additionnent, sous irradiation, sur la double liaison intracyclique des cycloénones [([3]), ([4])]. Nous avons montré, dans le cas de la 2-cycloheptènone, que cette réaction se fait par l'intermédiaire de la forme *trans* ([2]).

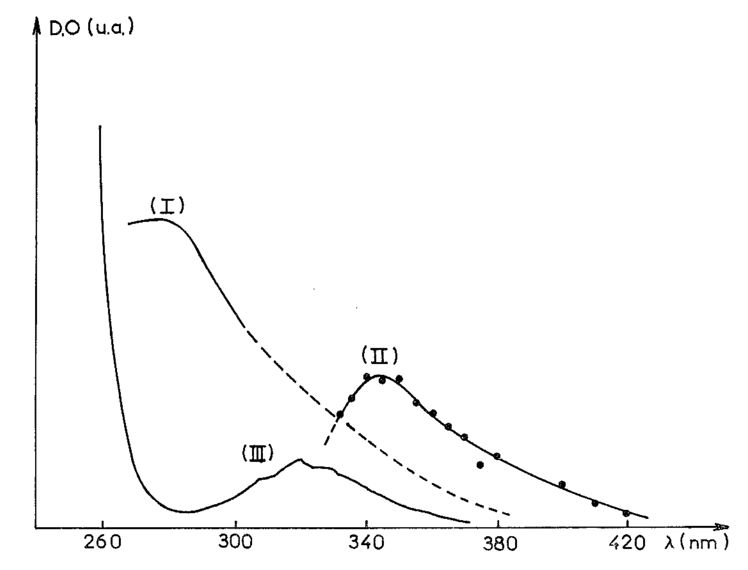


Fig. 1. — (I) spectre d'absorption transitoire, selon la référence 5, attribué à l'état triplet orthogonal de l'acétyl-1-cyclohexène. (II) spectre d'absorption transitoire de la forme *trans*. (III) spectre d'absorption de l'acétyl-1-cyclohexène en solution dans le cyclohexane.

L'identification de l'espèce absorbant à 280 nm n'est pas immédiate. Signalons qu'une espèce transitoire analogue (absorption vers 280 nm, durée de vie de l'ordre de 20-50 ns) a été observée par Goldfarb ([5]) lors de la photolyse non seulement de l'acétyl-1-cyclohexène, mais aussi de la 2-cyclohexénone et de la 2-cycloheptènone.

Si cette espèce à courte durée de vie est le principal, sinon l'unique précurseur de la forme *trans* il peut s'agir soit d'un état singulet excité, S_1, soit de l'état triplet sous la forme *cis*, T_1, soit de l'état triplet orthogonal, ^3D, soit enfin de l'état singulet orthogonal, ^1Z (voir *fig.* 2). L'ordre de grandeur de la durée de vie permet d'écarter une attribution à l'état singulet excité S_1. L'état zwitterionique ^1Z pourrait avoir une durée de vie de quelques dizaines de nanosecondes s'il était stabilisé par un solvant polaire ([6]). La durée de vie de l'espèce observée à 280 nm étant insensible à la polarité du solvant nous devons écarter cette attribution. Il est peu probable que l'on ait affaire à l'état triplet T_1 dont l'énergie est de l'ordre de 70-80 kcal/mole et qui devrait être efficacement désactivé par le pipérylène ($E_T \simeq$ 58-60 kcal/mole) ce qui n'est pas le cas ([5]). Nous sommes donc

amenés à supposer que l'absorption transitoire observée à 280 nm doit être attribuée à la forme orthogonale de l'état triplet, ^3D.

Les courbes présentées sur la figure 2 représentent qualitativement les variations d'énergie des différents états électroniques en fonction de l'angle de torsion de la double liaison intracyclique. Le peuplement de la forme *trans* peut se faire :

– soit par la voie $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow {}^3D \rightarrow {}^1D \rightarrow$ *trans*, donc lentement en raison de la durée de vie de l'espèce ^3D, de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes;

– soit rapidement par la voie $S_1 \rightarrow {}^1Z \rightarrow {}^1D \rightarrow$ *trans*.

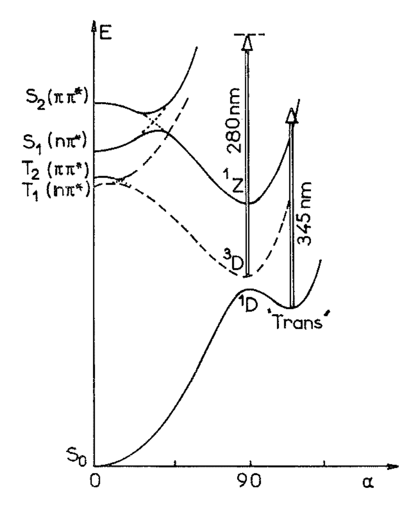


Fig. 2. — Diagramme représentant qualitativement les variations d'énergie de l'état fondamental et des premiers états excités de l'acétyl-1-cyclohexène en fonction de α, angle de torsion de la double liaison intracyclique. Les initiales D et Z indiquent la nature diradicalaire ou zwitterionique des états orthogonaux selon (7).

Le fait que vers les grandes longueurs d'onde (380-400 nm) l'absorption de la forme *trans* se développe « lentement » montre que la première voie est favorisée par rapport à la seconde.

La réactivité de la forme *trans*, vis-à-vis du méthanol par exemple, et la courte durée de vie de l'état triplet suggèrent que la forme *trans* est l'intermédiaire réactif de la plupart, sinon de la totalité, des réactions photochimiques de l'acétyl-cyclohexène, en solution diluée tout au moins.

(*) Séance du 7 mars 1977.

(1) R. Bonneau, J. Joussot-Dubien, L. Salem et J. Yarwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 4329.
(2) R. Bonneau, P. Fornier de Violet et J. Joussot-Dubien, *Nouv. J. Chim.*, 1, 1977, p. 31.
(3) B. J. Ramey et P. D. Gardner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3949.
(4) R. Noyori et M. Katô, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 47, 1974, p. 1460.
(5) T. D. Goldfarb, *Proceeding of the Conference at Mexico*, 1975.
(6) L. Salem et N. D. Stohrer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1975, p. 140.
(7) W. G. Dauben, L. Salem et N. J. Turro, *Acc. Chem. Res.*, 8, 1975, p. 41.

Équipe de Recherche associée au C.N.R.S., n° 167, Laboratoire de Chimie physique A, 33405 *Talence.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la définition de la conductivité électrique des matériaux semi-conducteurs à haute température.* Note (*) de **Jean-Pierre Delmaire** et **Henri Le Brusq**, présentée par M. Georges Champetier.

La définition de la conductivité électrique d'origine électronique des matériaux non stœchiométriques MX à haute température nécessite la connaissance des lois de variation isotherme de la conductivité et de l'écart à la stœchiométrie en fonction de la pression d'équilibre P_{X_2} aux différentes températures considérées. La loi de variation de la conductivité électronique en fonction de la température à P_{X_2} constante n'est pas significative.

Definition of electronic conductivity of non-stoichiometric materials MX *at high temperature demands a knowledge of isothermal variations of conductivity and non-stoichiometry versus equilibrium pressure* P_{X_2} *in the range of temperature studied.*

The only isobaric variation law of electronic conductivity versus temperature is not significant.

Les variations de la conductivité électrique des matériaux à haute température (oxyde ou sulfure) sont le plus souvent étudiées en fonction de la température sans que soient précisées les conditions d'équilibre thermodynamique. Or, ces conditions ont une influence déterminante sur la valeur de la conductivité électrique.

En effet, à haute température, nous pouvons classer approximativement les matériaux solides en trois catégories :

— les matériaux rigoureusement stœchiométriques; leur conductivité électronique est nulle ou indépendante de l'atmosphère environnante (par contre leur conductivité ionique est parfois notable);

— les matériaux à conductivité semi-métallique; leur conductivité est élevée, de l'ordre de celle des métaux et varie peu avec les conditions d'équilibre thermodynamique [oxydes inférieurs : NbO ([1]), TiO ([2]), et composés présentant un écart à la stœchiométrie important : FeS, CoS, NiS ([3])];

— les matériaux semi-conducteurs : c'est le cas le plus général. En effet, à haute température, la phase MX (M, métal; X, non-métal) est un composé non stœchiométrique en équilibre avec une pression partielle du non-métal P_{X_2} (pression d'oxygène pour un oxyde, pression de soufre pour un sulfure). La conductivité électrique de ce composé MX est essentiellement fonction de l'écart à la stœchiométrie.

L'étude de ces matériaux montre que l'écart à la stœchiométrie, fonction de la pression P_{X_2} et de la température, est dû aux équilibres établis par la théorie de Kroger et Vink ([4]) rassemblés dans le tableau I.

La plupart de ces composés présentent une conductivité d'origine essentiellement électronique variant considérablement à température constante en fonction de la pression P_{X_2}. Ainsi l'oxyde de niobium, non stœchiométrique par lacunes d'oxygène Nb_2O_{5-x} ([5]) est un semi-conducteur de type *n*, sa conductivité varie dans un rapport de 1 à 10^4 quand la pression d'oxygène d'équilibre passe de 1 à 10^{-16} atm à 1 000°C tandis qu'un écart de température de 100° (de 1 000 à 1 100°C) n'entraîne, à pression constante, qu'une augmentation de conductivité dans un rapport 2,5.

TABLEAU I

Types de non-stœchiométrie d'après Kroger et Vink (4)

Défaut de métal

$1/2\ X_2\ (\text{gaz}) \rightleftharpoons X\ (\text{cristal}) + V_M$

$V_M \rightleftharpoons V'_M + e^+$

$V'_M \rightleftharpoons V''_M + e^+$

V_M, V'_M et V''_M sont des lacunes métalliques ayant piégé 0, 1 ou 2 électrons

Excès de métal

$X\ (\text{cristal}) + M\ (\text{cristal}) \rightleftharpoons 1/2\ X_2\ (\text{gaz}) + M_i$

$M_i \rightleftharpoons M_i^{\cdot} + e^-$

$M_i^{\cdot} \rightleftharpoons M^{\cdot\cdot} + e^-$

M_i, $M_i^{\cdot}$ et $M_i^{\cdot\cdot}$ sont des atomes de métal interstitiels 0, 1 et 2 fois ionisés

Défaut de non-métal

$X\ (\text{cristal}) \rightleftharpoons V_X + 1/2\ X_2\ (\text{gaz})$

$V_X \rightleftharpoons V_X^{\cdot} + e^-$

$V_X^{\cdot} \rightleftharpoons V_X^{\cdot\cdot} + e^-$

V_X, $V_X^{\cdot}$ et $V_X^{\cdot\cdot}$ sont des lacunes du non-métal ayant piégé 2, 1 ou 0 électrons dans leur champ

Excès de non-métal

$1/2\ X_2\ (\text{gaz}) \rightleftharpoons X_i$

$X_i \rightleftharpoons X'_i + e^+$

$X'_i \rightleftharpoons X''_i + e^+$

X_i, X'_i et X''_i sont des atomes interstitiels de non-métal 0, 1 et 2 fois ionisés

M (cristal), atome de métal en position réticulaire normale.
X (cristal), atome de non-métal en position réticulaire normale.
X_2 (gaz), non-métal (O_2 ou S_2) gazeux sous forme diatomique.

TABLEAU II

Type de conduction	Composé	Coefficient *m*
Type *p*	FeO [(7), (8)]	+ 4 et + 6
	CoO [(9), (10), (11)]	+ 4 et + 6
	MnS (12)	+ 4,8
	Cu_2S (13)	+ 4,8
Type *n*	Nb_2O_5 (5)	− 4
	TiO_2 (14)	− 5
	Cr_2S_3 (12)	− 2,7
	HfS_2 (15)	− 5
A transition *p-n*	MnO [(16), (11)]	+ 6 et −6
	Nb_2S_3 (17)	+ 4 et − 2,7

Les variations de conductivité sont indépendantes de l'état de division du composé comme le montrent les études comparatives effectuées sur monocristal et échantillon polycristallin (6).

La conductivité électronique et l'écart à la stœchiométrie sont proportionnels, à température constante, à $P_{X_2}^{1/m}$, avec m positif ou négatif selon le type de conduction. (tableau II et *fig.* 1).

A température constante, la théorie de Kroger et Vink (4) permet alors d'établir la relation

$$\sigma = K x + \sigma_0,$$

x, écart à la stœchiométrie;

σ, conductivité; σ_0 : conductivité limite pour $x = 0$;

K, constante.

Nous avons vérifié expérimentalement cette relation et l'examen de nos résultats met en évidence les cas suivants (*fig.* 2) :

— la constante K est pratiquement indépendante de la température (*fig.* 2 *a*) : la variation de la mobilité des porteurs de charges est négligeable par rapport à la variation de l'écart à la stœchiométrie; la conductivité limite σ_0 est généralement nulle. C'est le cas de nombreux sulfures, Cu_2S [13], MnS [12], Cr_2S_3 [18], Nb_2S_3 [17], HfS_2 [15], dont la conductivité ne dépend pratiquement que de l'écart à la stœchiométrie x;

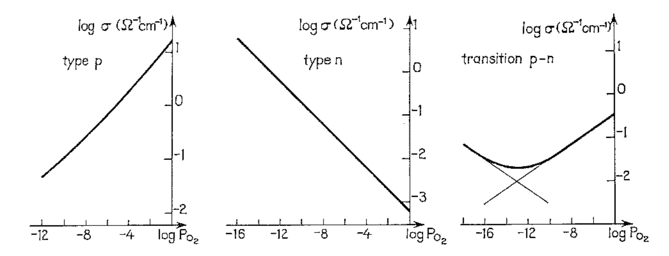


Fig. 1. — Divers types de conduction électronique : type *p* (CoO), type *n* (Nb_2O_5) et transition *p-n* (MnO).

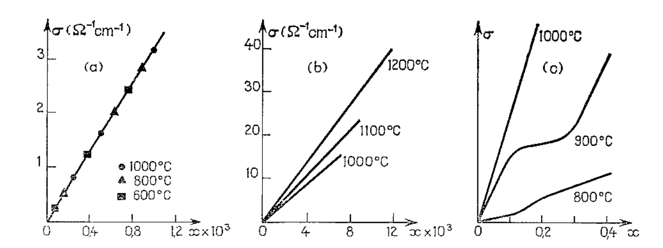


Fig. 2. — Vérification expérimentale de la relation $\sigma = K x + \sigma_0$: (*a*), K pratiquement indépendante de la température et $\sigma_0 \simeq 0$ (MnS); (*b*), K fonction de la température et $\sigma_0 \simeq 0$ (CoO); (*c*), K fonction complexe de x et de la température $\sigma_0 \simeq 0$ (Tb_2O_3).

— la constante K est fonction de la température (*fig.* 2 *b*) : la conductivité dépend alors simultanément de l'écart à la stœchiométrie et de la température; la conductivité σ_0 est négligeable pour $x = 0$ [cette composition stœchiométrique peut être en dehors du domaine d'équilibre, par exemple pour $Fe_{1-x}O$ [7]]. Ces caractéristiques se rencontrent pour les oxydes CoO [11], UO_2 [19], Nb_2O_5 [11], TiO_2 [14] pour lesquels il est aussi essentiel de connaître la non-stœchiométrie que la température lors d'une mesure de conductivité;

— K n'est plus une constante et dépend à la fois de la température et de l'écart à la stœchiométrie; la variation de la conductivité est alors une fonction plus complexe de la composition et de la température (*fig.* 2 *c*) : c'est le cas des oxydes PrO_X [20] et Tb_2O_3 [21]. Pour les autres oxydes des lanthanides de formule générale Ln_2O_3, l'écart à la stœchiométrie est trop faible pour être mesuré, cependant, la conductivité varie beaucoup en fonction de la pression d'oxygène [22] donc de cet écart à la stœchiométrie.

L'ensemble de ces résultats montre que la conductivité électronique des matériaux non stœchiométriques à haute température présente des variations considérables en fonction de la composition, donc de la pression P_{X_2}.

En particulier, toute variation de la température, même à P_{X_2} constante, entraîne non seulement une modification de la mobilité des porteurs de charges, mais surtout un changement très sensible de la composition chimique.

A pression constante, les variations de la conductivité en fonction de la température n'ont donc qu'un intérêt très relatif tant que ne sont pas établies les lois de variation de cette conductivité en fonction de la composition, c'est-à-dire les variations isothermes de la conductivité σ et de l'écart à la stœchiométrie x en fonction de la pression P_{X_2} aux différentes températures.

(*) Séance du 28 février 1977.

(1) F. J. Morin, *Semiconductors*, N. B. Hannay, éd., Academic Press, London-New York, 1963, p. 600.
(2) S. M. Ariya et N. I. Bogdanova, *Fiz. Tverd, Tela*, 1, 1959, p. 1022.
(3) H. Le Brusq, J. P. Delmaire et F. Marion, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 139.
(4) F. A. Kroger et H. J. Vink, *Solid State Physics*, par F. Seitz et D. Turnbull, Academic Press, New York, 3, 1956, p. 307.
(5) H. Le Brusq et J. P. Delmaire, *Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract.*, 10, 1973, p. 15.
(6) J. F. Baumard, D. Panis et D. Ruffier, *Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract.*, 12, 1975, p. 321.
(7) J. Aubry et F. Marion, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1778; F. Marion, *Thèse*, Nancy, 1955.
(8) J. J. Oehlig, *Thèse*, Amiens, 1974.
(9) A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2862.
(10) B. Fischer et D. S. Tannhauser, *J. Chem. Phys.*, 44, 1966, p. 1663.
(11) H. Le Brusq, *Thèse*, Amiens, 1972.
(12) H. Le Brusq et J. P. Delmaire, *Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract.*, 11, 1974, p. 193.
(13) J. P. Delmaire, H. Le Brusq, A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1411.
(14) P. Gode, J. P. Pelegrin et J. J. Oehlig, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 171.
(15) J. Rasneur, C. Cauchemont et F. Marion, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 409.
(16) A. Duquesnoy, *Thèse*, Lille, 1966.
(17) J. P. Delmaire et H. Le Brusq, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 889.
(18) H. Le Brusq, J. P. Delmaire et F. Marion, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1034.
(19) A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4072.
(20) Y. Wilbert, A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1539.
(21) Y. Wilbert, A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1080.
(22) N. Dherbomez, *Thèse*, Amiens, 1974.

Laboratoire
des Matériaux semi-conducteurs,
U.E.R.,
Sciences exactes et naturelles,
33, *rue Saint-Leu,*
80000 *Amiens.*

ÉLECTROCHIMIE. – *Diffusion à travers des membranes d'or, d'hydrogène atomique produit cathodiquement.* Note (*) de **Félisa Chao, Max Costa** et **Pierre Elkaim**, présentée par M. Fernand Gallais.

La diffusion d'hydrogène atomique, produit cathodiquement sur l'une des faces d'une membrane d'or utilisée comme biélectrode, est détectée en mesurant la variation du potentiel de l'autre face en circuit ouvert. A partir des mesures effectuées sur des membranes de différentes épaisseurs (20 à 50 μ) le coefficient de diffusion à température ordinaire a été calculé ($D \sim 5.10^{-12}\ cm^2.s^{-1}$).

The diffusion of atomic hydrogen cathodically generated on one side of gold membranes (20 *à* 50 μ) *used as bi-electrodes, is detected by measuring the open-circuit potential of the other side. Diffusion coefficient at room temperature has been calculated* ($D \sim 5\times10^{-12}\ cm^2 \times s^{-1}$).

Dans une publication précédente ([1]) nous avons montré la variation des propriétés optiques et électrochimiques d'électrodes d'or massiques lorsqu'on les polarise à potentiel constant dans les conditions de la décharge du proton ($t_0 \sim$ quelques dizaines de minutes, $100 \leqq V_0 < 0$ mV/ENH).

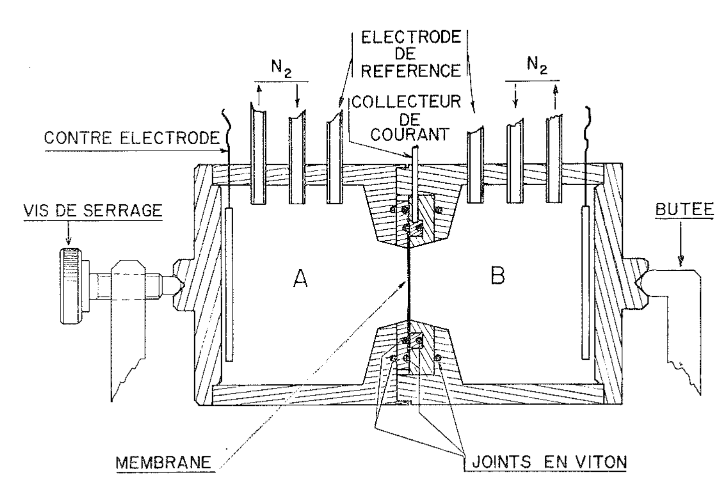


Fig. 1. — Cellule pour l'étude de la diffusion d'hydrogène à travers une membrane d'or.

Nous avons interprété ces expériences en supposant qu'une partie des atomes d'hydrogène formés diffusent dans le métal au lieu de former de l'hydrogène moléculaire.

Dans ce travail, nous allons confirmer cette hypothèse en mettant en évidence la diffusion de l'hydrogène à travers des membranes d'or utilisées comme biélectrodes. Une telle expérience a déjà été tentée par Schuldiner et Hoare ([2]) avec des membranes d'or plaquées de palladium dans des conditions où ils n'ont observé aucune diffusion, ce que nous discuterons plus loin.

La cellule (*fig.* 1) est composée de deux compartiments A et B séparés par une membrane d'or et constituant chacun une cellule complète d'électrolyse. L'étanchéité entre les deux compartiments est assurée par des joints toriques en « viton ».

L'électrolyte est une solution de $H_2 SO_4$ N désoxygénée par un courant d'azote U. Nous polarisons l'interface A de la membrane à $E_A = V_0$ et nous enregistrons l'évolution en fonction du temps du potentiel E_B de l'interface B en circuit ouvert.

Nous avons utilisé des membranes d'or de pureté 99,995 et d'épaisseur 20, 30 et 50 μ. Les membranes d'épaisseur inférieure à 30 μ sont parfois poreuses ce que l'on décèle par l'évolution quasi instantanée du potentiel E_B vers V_0. Après chaque expérience, la non porosité des membranes est vérifiée par micrographie. Les membranes sont nettoyées chimiquement (solution d'acide sulfurique bouillante et rinçage à l'eau tridistillée et à la vapeur d'eau) puis électrochimiquement par quelques cycles d'oxydation et de réduction

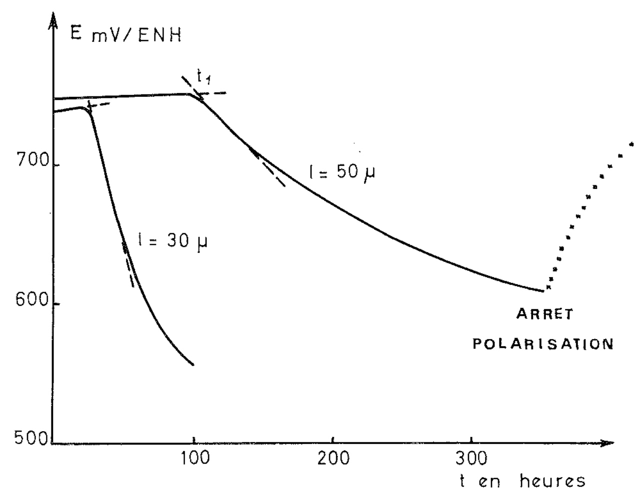


Fig. 2. — Évolution du potentiel de la face non polarisée de la membrane pour une polarisation de l'autre face à V_0 = 100 mV/ENH.

(entre +200 mV et +1 800 mV/ENH) imposés sur les deux faces. Le potentiel de repos est alors le même pour les deux interfaces et situé entre +700 et +800 mV suivant les expériences. Nous avons utilisé comme contre-électrodes des grilles d'or de même pureté et des électrodes de référence au sulfate mercureux.

La figure 2 montre l'évolution du potentiel E_B pour $E_A = -100$ mV dans le cas de deux membranes de 30 et 50 μ. Pendant un temps t_1 qui est fonction de l'épaisseur, ce potentiel reste invariant : c'est le temps qu'il faut aux premiers atomes d'hydrogène pour traverser la membrane. Dès l'apparition d'atomes d'hydrogène sur la face B, le potentiel mixte E_B décroît à cause de l'apparition d'un courant partiel d'oxydation de l'hydrogène ([1]). Un arrêt de la polarisation de A pendant cette phase fait recroître E_B vers sa valeur de départ (*fig.* 2) traduisant une diminution de la concentration de H sur la face B.

Le temps t_1 est respectivement de 17, 25 et 100 h pour les membranes de 20, 30 et 50 μ (tableau). Les légères variations de E_B observées pendant $t < t_1$ traduisent la grande sensibilité de ce potentiel aux variations des traces d'impuretés telles que l'oxygène. C'est cette sensibilité du potentiel mixte aux très faibles variations de concentrations des substances oxydoréductibles, qui rend très sensible la détection des premières traces d'hydrogène apparues en B par la cassure de la courbe d'évolution de E_B au temps t_1.

Dans les composés hydrogénés endothermiques les défauts du réseau tels que les élargissements interplanaires jouent un rôle prépondérant dans la diffusion de l'hydrogène alors que les joints de grains sont en général considérés comme des freins à la diffusion ([3]).

Nous allons calculer un coefficient de diffusion moyen D en considérant que macroscopiquement la diffusion est homogène et sans différencier le rôle particulier que peuvent jouer au niveau microscopique les défauts de réseau ou les joints de grain. On applique donc l'équation de Fick en tout point situé à la distance x de la face A, en supposant qu'à $x = 0$ la concentration C^o est constante et imposée par le potentiel E_A, et qu'en B ($x = l$) le flux d'hydrogène est nul. Soit

$$\text{(1)} \quad \begin{cases} \dfrac{\partial C(x, t)}{\partial t} = -\dfrac{D\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2}, \\ C(x, 0) = 0, \quad C(0, t) = C^0, \quad \left(\dfrac{\partial C(x, t)}{\partial x}\right)_{x=l} = 0. \end{cases}$$

La solution de ce système est pour $x = l$:

$$\text{(2)} \quad C(l, t) = C^0\left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{n\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp - \frac{D\pi^2 t (2n+1)^2}{4l^2}\right].$$

On montre par le calcul que la valeur t_1 pour laquelle C (l, t) devient différente de 0 est donnée par

$$\text{(3)} \quad \frac{Dt_1}{l^2} \sim 0,06.$$

Nous avons, à partir de cette relation calculé D pour les différentes membranes.

TABLEAU

l (cm)	t_1 (s)	D ($cm^2.s^{-1}$)
20.10^{-4}	$5,4.10^4$	$4,4.10^{-12}$
30.10^{-4}	$10,4.10^4$	$5,2.10^{-12}$
50.10^{-4}	$38,9.10^4$	$3,9.10^{-12}$

Cette valeur très faible du coefficient de diffusion permet d'expliquer que Schuldiner et Hoare n'aient observé aucune diffusion : l'épaisseur de leurs membranes étant de 75 μ, il eut fallu environ 200 h à l'hydrogène pour les traverser.

(*) Séance du 21 février 1977.

([1]) F. Chao et M. Costa, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 603.
([2]) S. Schuldiner et J. Hoare, *Can J. Chem.*, 37, 1959, p. 228.
([3]) D. P. Smith, *Hydrogen in Metals*, University of Chicago Press, 2e éd., 1958.

Laboratoire d'Électrochimie interfaciale du C.N.R.S., 1, place Aristide-Briand, 92190 Bellevue-Meudon.

PHOTOCHIMIE. — *Étude par spectroscopie laser de dérivés de benzoïne.* Note (*)
de **Jean-Pierre Fouassier**, **Daniel-Joseph Lougnot** et **Jean Faure**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Nous nous sommes proposé d'étudier les processus primaires antérieurs à la réaction photochimique de coupure dans des molécules de la série des benzoïnes grâce à la spectroscopie par laser à modes bloqués. On montre en particulier que l'une des étapes primaires est la formation d'un état triplet et d'un radical cétyle. On donne par ailleurs une méthode pour déterminer, directement par une mesure cinétique, la constante de désactivation bimoléculaire d'un état triplet.

Nanosecond laser investigation allows us to give evidence of the primary processes of the photodegradation of benzoins and shows that among the first steps involved, there is a triplet state and a ketyl radical generation. Moreover a kinetic method is developed to measure directly a quenching rate constant.

Dans le cadre de nos études des processus d'évolution des états excités du groupement carbonyle ([1]), nous avons abordé, en utilisant la spectroscopie par laser, le cas des molécules dérivées de la benzoïne. Certains de ces produits sont à l'heure actuelle très utilisés comme agents de photopolymérisation et de photoréculation ([2]). Il est donc intéressant de pouvoir relier les propriétés des états excités de ces composés avec les résultats que nous avons obtenus par ailleurs ([3]) lors de la réticulation par voie photochimique d'un polymère. En particulier on peut ainsi arriver par une meilleure connaissance des processus primaires de décomposition de ces molécules irradiées, à une compréhension des mécanismes de réaction et à une explication de la grande réactivité de certains d'entre eux.

Les premiers résultats que nous présentons ici se rapportent aux trois molécules suivantes :

$C_6H_5-CO-CR_1R_2-C_6H_5$

$R_1 = R_2 = H$: déoxybenzoïne (I);
$R_1 = H$; $R_2 = OCH_3$: méthoxybenzoïne (II);
$R_1 = R_2 = OCH_3$: diméthoxybenzoïne (III).

Le système d'excitation laser (train de 6 à 7 impulsions de 300 ps et espacées de 10 ns) et le dispositif d'analyse sont décrits par ailleurs ([4]). Dans le cas présent, nous utilisons un laser à rubis à modes bloqués dont on peut sélectionner une seule impulsion à l'aide d'une cellule de Pockells. Avec cette source de pompage, nous observons vers 360 nm un signal d'absorption, trop bref pour être dépouillé, dans les composés (II) et (III) : ce signal peut être dû à l'état triplet dont la durée de vie a été estimée à moins de 1 ns par d'autres auteurs ([5]). Par contre, le composé (I) présente un signal beaucoup plus long qui est sensible à l'oxygène et se trouve raccourci en présence de piperylène; on peut donc l'attribuer à la relaxation de l'état triplet du groupement carbonyle. Le tableau fournit les valeurs de durée de vie mesurées dans des solutions en équilibre dans l'air (τ_T) et dans des solutions dégazées par barbotage d'azote (τ_T^0). Les constantes de désactivation par l'oxygène (k_q) sont déduites de la formule :

$$k_q = \frac{1}{[O_2]}\left[\frac{1}{\tau_T} - \frac{1}{\tau_T^0}\right].$$

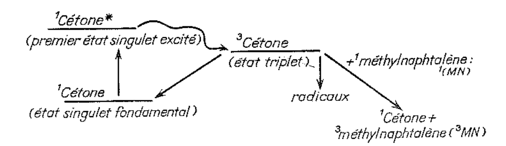
TABLEAU

Durées de vie et constantes de désactivation (k_q) de l'état triplet de la déoxybenzoïne dans différents solvants (τ_T et τ_T^0 sont les durées de vie dans des solutions non dégazées et dégazées).

Solvant	τ_T^0 (ns)	τ_T (ns)	$[O_2]$ (M)	k_q ($10^{-9}.M^{-1}.s^{-1}$)
Benzène..............	240	115	2.10^{-3}	2,3
Méthanol.............	140	80	$2,2.10^{-3}$	2,4
Isopropanol..........	90	60	–	–

On constate que la durée de vie de l'état triplet diminue quand le caractère donneur d'hydrogène du solvant augmente, montrant ainsi qu'une des voies de disparition de l'état triplet correspond à une réaction d'arrachement d'hydrogène. Le spectre d'absorption de l'état triplet reporté sur la figure 1 présente l'allure générale des spectres triplet-triplet des cétones ([6]).

Par ailleurs, le méthylnaphtalène est également connu comme un désactivateur des états triplets de carbonyles. Nous allons montrer qu'il est possible d'obtenir directement la constante de désactivation par une mesure de cinétique ce qui exclut tous les problèmes de reproductibilité de l'excitation liés à des expériences du type Stern-Volmer. Le mécanisme est le suivant :



Il vient alors

$$[^3\mathrm{MN}] = [^3\text{cétone}]_{t=0}\, k_q \tau_T [^1\mathrm{MN}] (1 - e^{-t/\tau_T}),$$

avec

$$\frac{1}{\tau_T} = \frac{1}{\tau_T^0} + k_q [^1\mathrm{MN}].$$

En analysant dans le signal d'absorption de l'état triplet du méthylnaphtalène (λ = 420 nm) la partie correspondant à la formation (*fig.* 2), on obtient une valeur τ_T = 34 ns pour $[^1\mathrm{MN}] = 5.10^{-3}$ M dont on peut déduire $k_q = 5.10^9.M^{-1}.s^{-1}$ dans le benzène.

En utilisant maintenant tout le train d'impulsions du laser, on observe dans les trois composés plusieurs types de signaux attribués à des espèces radicalaires. En effet, dans le cas du composé (I) en solution dégazée, on note toujours la présence du signal correspondant à l'état triplet mis en évidence précédemment, suivi d'un second signal plus faible situé dans la région 360-460 nm et dont l'intensité varie en fonction de la nature du solvant (*fig.* 3). Inexistant dans l'acétonitrile, très faible dans le benzène, le signal est nettement détectable dans l'isopropanol et dans le mélange triéthanolamine-éthanol mais il ne peut conduire cependant à un traitement cinétique (on estime alors que la durée

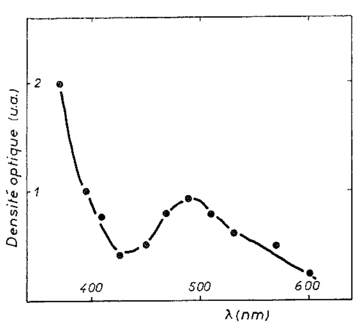


Fig. 1

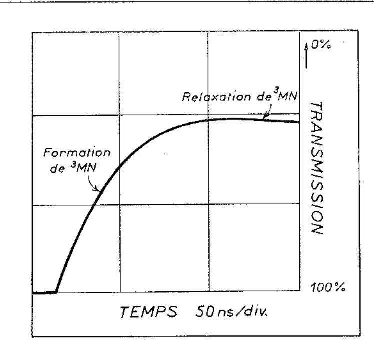
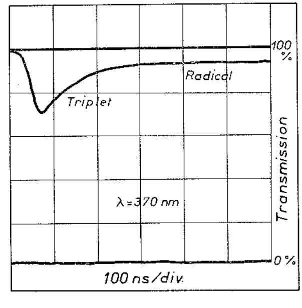


Fig. 2

Fig. 1. — Spectre d'absorption triplet triplet de la déoxybenzoïne dans le méthanol.

Fig. 2. — Oscillogramme montrant la formation de l'état triplet du méthylnaphtalène (^{3}MN) en solution dégazée dans le benzène (λ = 420 nm).



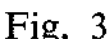


Fig. 3

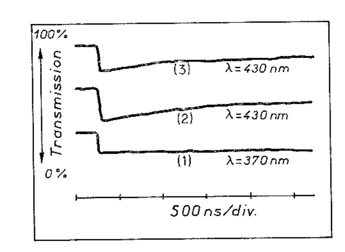


Fig. 4

Fig. 3. — Cinétiques de relaxation de l'état triplet et de l'espèce radicalaire observés dans la déoxybenzoïne en solution dégazée dans l'isopropanol (λ = 430 nm).

Fig. 4. — Absorptions des espèces radicalaires observées dans les solutions dégazées de diméthoxybenzoïne dans différents solvants : benzène (λ = 370); benzène (λ = 430); isopropanol.

de vie du radical est supérieure à plusieurs microsecondes). En solution non dégazée, les deux signaux deviennent beaucoup plus faibles en intensité ce qui montre que l'espèce à longue durée de vie se forme à partir de l'état triplet.

Par contre, pour les composés (II) et (III) nous observons, aussi bien pour des solutions dans le benzène que dans l'isopropanol, une espèce à longue durée de vie (quelques dizaines de microsecondes) dans le domaine 360-480 nm et une espèce à plus courte durée de vie quelques microsecondes) dans la région 420-460 nm. Ces absorptions ne sont pratiquement pas affectées par l'oxygène mais le rapport de leurs intensités dépend légèrement de la nature du solvant, l'espèce à longue durée de vie devenant prépondérante dans l'isopropanol et dans le mélange triéthanolamine-éthanol (1/1) (*fig.* 4).

Il semble donc que les mécanismes de formation des radicaux dans la déoxybenzoïne (I) et dans les benzoïne-éthers (II et III) soient différents. Dans le premier cas l'arrachement

d'un atome d'hydrogène sur le solvant est nécessaire pour former un radical cétyle : ce processus a déjà été observé dans le cas de la benzophénone (7) ou de l'acétophénone (6) par exemple. Dans le second cas, l'arrachement semble pouvoir se produire selon deux mécanismes simultanés, le premier identique à celui observé dans le cas de la déoxybenzoïne, le second impliquant deux molécules de benzoïne-éther. Là encore, on observe la formation d'un radical cétyle et non pas d'un radical benzoyle qui devrait disparaître en présence d'un solvant donneur d'hydrogène. La seconde espèce observée dans les composés (II) et (III) (espèce à plus courte durée de vie) peut être attribuée au radical formé par l'arrachement d'un hydrogène sur une molécule de benzoïne.

Ces expériences doivent être complétées par d'autres études, en particulier en photolyse par éclairs, pour mieux suivre les processus de formation et d'évolution des radicaux. Par ailleurs, nous devons souligner que ce travail ne permet pas de mettre en évidence la présence de radicaux benzoyle postulés par Lewis (5) pour expliquer la formation des produits obtenus lors de l'irradiation des benzoïnes. Il semblerait donc qu'une étape primaire d'évolution des états excités de ces composés soit la formation d'un radical cétyle et que la possibilité d'arrachement d'hydrogène intermoléculaire dans le cas d'une benzoïne-éther puisse expliquer en partie la réactivité très grande de ces substances en tant qu'initiateurs photochimiques.

(*) Séance du 28 février 1977.

(1) J. P. Fouassier, D. J. Lougnot et J. Faure, *Nouv. J. Chimie* (sous presse).

(2) H. Rudolph, H. J. Rosenkranz et H. G. Heine, *Appl. Polymer Symp.*, 26, 1975, p. 157.

(3) J. A. Bousquet, J. P. Fouassier, B. Haidar, A. Vidal, J. B. Donnet et J. Faure, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 613.

(4) J. P. Fouassier, D. J. Lougnot et J. Faure, *J. Chim. Phys.*, 74, (1), 1977, p. 23.

(5) F. D. Lewis, R. T. Lauterbach, H. G. Heine, W. Hartmann et H. Rudolph, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 1519.

(6) H. Lutz et L. Linqvist, *Chem. Comm.*, 1971, p. 493.

(7) J. A. Bell et H. Linschitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 528.

Laboratoire de Photochimie générale,
Équipe de Recherches
associée au C.N.R.S. n° 386,
École supérieure de Chimie,
68093 *Mulhouse Cedex.*

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Nouvelles données sur la transition* $A^1\Pi_g$-$X^1\Sigma_g^+$ *du radical* P_2. Note (*) de **Jean Brion**, **Jacques Malicet** et **Dominique Daumont**, présentée par M. Georges Champetier.

Cinq bandes de la transition $A^1\Pi_g$-$X^1\Sigma_g^+$ du radical P_2 faisant intervenir des niveaux assez élevés de l'état $A^1\Pi_g$ sont observées et analysées. Pour tenir compte de ces nouvelles données une révision des constantes vibrationnelles des 2 états doit être effectuée.

Five bands of the $A^1\Pi_g$-$X^1\Sigma_g^+$ *system of the* P_2 *radical, involving rather high levels in the* $A^1\Pi_g$ *state are observed and analysed. Vibrational constants of the two states are revised to account for the new data.*

La transition $A^1\Pi_g$-$X^1\Sigma_g^+$ du radical P_2 a été observée pour la première fois en 1958 par A. E. Douglas et K. S. Rao (1) qui analysèrent les bandes 0-0, 0-1, 0-2, 0-3 et 1-0. En 1976, au cours d'une étude des transitions C-X, B-A et A-X (2), nous avons étendu les classifications dans la bande 1-0 et donné les analyses des bandes 2-0 et 3-1 de A-X.

TABLEAU I

v'	v''	B'-B''	(D'-D'') (10^7)	B_v ($A^1\Pi_g$) Exp	Calc	Exp−calc	D_v ($A^1\Pi_g$) (10^7)
5	12	−0,019 01	0,19	0,265 93	0,265 93	0,000 00	2,07
6	13	−0,019 11	0,41	0,264 27	0,264 20	0,000 07	2,29
7	14	−0,019 32	0,32	0,262 50	0,262 46	0,000 04	2,20
8	15	−0,019 45	0,52	0,260 79	0,260 70	0,000 09	2,40
9	16	−0,019 81	0,00	0,258 85	0,258 93	−0,000 08	1,88
0	0	–	–	0,274 40	0,274 39	0,000 01	2,29
0	1	–	–	0,274 24	«	−0,000 15	1,68
0	2	–	–	0,274 56	«	0,000 17	2,75
0	3	–	–	0,274 40	«	0,000 01	1,83
1	0	–	–	0,272 89	0,272 72	0,000 17	2,27
2	0	–	–	0,271 14	0,271 04	0,000 10	2,41
3	1	–	–	0,269 54	0,269 35	0,000 19	3,49
0	- 1	–	–	0,272 72	0,272 72	0,000 00	2,00
0	- 2	–	–	0,271 13	0,271 04	0,000 09	2,34
0	- 3	–	–	0,269 27	0,269 35	−0,000 08	2,27
0	- 4	–	–	0,267 35	0,267 65	−0,000 30	1,98
0	- 5	–	–	0,265 80	0,265 93	−0,000 13	2,50
1	- 1	–	–	(0,272 48)	0,272 72	−0,000 24	(0,64)
1	- 2	–	–	0,271 01	0,271 04	−0,000 03	2,19

Récemment, dans la région spectrale 3 500-3 600 Å, nous avons pu attribuer 5 séries de raies aux branches Q des bandes 5-12, 6-13, 7-14, 8-15 et 9-16 du système A-X. De telles observations présentent l'intérêt de faire intervenir des niveaux assez élevés de l'état $A^1\Pi_g$ et donc de permettre un affinage des constantes de cet état. On constate en effet que les constantes vibrationnelles actuelles des états A et X ne peuvent rendre compte à moins de 0,6 cm^{-1} de l'origine de ces bandes, écarts incompatibles avec la précision de nos données.

En raison de la présence dans le domaine étudié de fortes émissions appartenant aux systèmes C-X, b'-X de P_2 et C-X de P_2^+ seules les branches Q suffisamment intenses ont pu être observées initialement et c'est sur ces seules branches que nous avons effectué nos calculs. Toutefois, en dépit de quelques recouvrements inévitables, l'attribution de raies faibles aux branches R et P grâce à la réalisation de spectres synthétiques a confirmé nos analyses ([5]). Pour celles-ci, la numérotation rotationnelle a pu être obtenue en calculant par moindres carrés les coefficients (B'-B") et (D'-D") de la courbe :

$$(1) \qquad Q(J) = \nu_0 + (B'-B'')\,J(J+1) - (D'-D'')\,J^2(J+1)^2$$

et en retenant la solution pour laquelle $|D'-D''| < 5.10^{-8}$ et $(B'-B'') \simeq -0{,}0190$.

Comme critères supplémentaires de validité de nos attributions nous avons retenu l'évolution dans la séquence des grandeurs (B'-B") et ν_0 :

$$(B'-B'')_{v',\,v''} - (B'-B'')_{v'+1,\,v''+1} \simeq \alpha'_e - \alpha''_e \simeq 2.10^{-4};$$

$$\nu_0(v', v'') - \nu_0(v'+1, v''+1) = \Delta G''\left(v''+\frac{1}{2}\right) - \Delta G'\left(v'+\frac{1}{2}\right) \simeq 122\ \text{cm}^{-1}.$$

Le procédé s'est montré très sensible; ainsi dans la bande 6-13, pour les 2 hypothèses encadrant la solution retenue et correspondant à des valeurs impaires de J nous avons obtenu respectivement

$$B'-B'' = -0{,}02044 \quad \text{et} \quad -0{,}01790 \qquad \text{et} \qquad D'-D'' = -6.10^{-8} \quad \text{et} \quad 1{,}20.10^{-7}.$$

Nous avons rassemblé (tableau I) les différents couples (B'-B") et (D'-D") pour chacune des 5 séries et les valeurs des constantes B' et D' que l'on en déduit en attribuant à D" la valeur $1{,}88.10^{-7}$ ([3]) et à B" les valeurs calculées par

$$(2) \qquad B''_v = 0{,}30356 - 1{,}43.10^{-3}\left(v''+\frac{1}{2}\right) - 4{,}8.10^{-6}\left(v''+\frac{1}{2}\right)^2 \quad ([3]).$$

Les constantes à l'équilibre B'_e α'_e et β'_e (tableau II) de l'état $A^1\Pi_g$ ont été obtenues en intégrant toutes les données actuellement disponibles (tableau I), recalculées par un programme de moindres carrés opérant directement sur les raies. Le très bon accord entre valeurs calculées et expérimentales confirme la précision des coefficients utilisés dans la formule (2).

TABLEAU II

État	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\omega_e z_e$	B_e	α_e	β_e
$A^1\Pi_g$	34 515,46	$618{,}91_7$	$2{,}99_0$	3,57 (10^{-4})	–	0,275 22	1,655 (10^{-3})	−6,19 (10^{-6})
$X^1\Sigma_g^+$	0	$781{,}10_7$	$2{,}89_9$	−1,02 (10^{-3})	−6,18 (10^{-5})	0,303 56([3])	1,43 (10^{-3})	−4,8 (10^{-6})

En ce qui concerne le problème vibrationnel, après avoir constaté l'insuffisance des constantes actuellement connues [([2]), ([4])], nous avons :

(*a*) calculé simultanément de nouvelles constantes pour les états A et X. Si l'accord obtenu avec les origines des bandes du système A-X est excellent, il n'en est pas de même avec les bandes du système C-X, où l'on constate des écarts de 30 cm^{-1} pour les bandes de v'' élevées ($\geqq 25$);

(*b*) calculé des constantes pour l'état A seul, les constantes fixées de l'état X étant celles de [4]. L'accord peut paraître satisfaisant. Toutefois les écarts de 0,2 à 0,3 cm^{-1} observés dans plusieurs bandes sont difficilement attribuables à une imprécision dans la détermination des origines des bandes impliquées;

(*c*) calculé séparément les constantes des états A et X.

TABLEAU III

v'	v''	$\nu_{0\,exp}$	$\nu_{0\,calc}$ ([a])	Écarts : $\nu_{0\,exp} - \nu_{0\,calc}$ ([a])	([b])	([c])
5	12	28 521,85	28 521,72	0,13	0,64	0,21
6	13	28 400,11	28 400,12	−0,01	−0,66	0,02
7	14	28 278,54	28 278,57	−0,03	0,81	−0,04
8	15	28 157,02	28 157,10	−0,08	0,94	−0,10
9	16	28 035,80	28 035,74	0,06	1,27	0,06
0	0	34 434,31	34 434,34	−0,03	−0,06	0,19
0	1	33 659,04	33 659,04	0,00	−0,25	0,00
0	2	32 889,58	32 889,54	0,04	−0,34	−0,09
0	3	32 125,88	32 125,86	0,02	−0,41	−0,16
1	0	35 047,27	35 047,28	−0,01	−0,05	0,16
2	0	35 654,21	35 654,24	−0,03	−0,06	0,05
3	1	35 479,89	35 479,93	−0,04	−0,25	−0,29

([a]) Emploi des constantes vibrationnelles du tableau II.
([b]) Emploi des constantes vibrationnelles de [2] et [4].
([c]) Emploi des constantes vibrationnelles obtenues par la méthode indiquée au paragraphe (*b*).

Pour l'état X tout d'abord, nous avons utilisé la méthode exposée dans [4] qui exploite l'ensemble des données disponibles, en introduisant le terme supplémentaire $\omega_e z_e$.

Pour l'état A ensuite, nous avons repris le calcul indiqué dans le paragraphe (*b*). L'accord des valeurs calculées avec les valeurs expérimentales est alors excellent. Nous avons regroupé (tableau III) les résultats les plus significatifs des différentes étapes décrites ci-dessus et (tableau II) les nouvelles constantes vibrationnelles que nous proposons pour les états A et X. L'introduction du paramètre $\omega_e z_e$ qui s'explique par l'observation dans l'état X de niveaux vibrationnels élevés se justifie, sur le plan numérique, par une amélioration très nette de la concordance entre données expérimentales et calculées tant dans l'état A que dans l'état X.

(*) Séance du 14 mars 1977.

(1) A. E. Douglas et K. S. Rao, *Can. J. Phys.*, 36, 1958, p. 565.
(2) J. Brion, J. Malicet et H. Guenebaut, *Can. J. Phys.*, 54, 1976, p. 362.
(3) F. Creutzberg, *Can. J. Phys.*, 44, 1966, p. 1583.
(4) J. Brion, J. Malicet et M. F. Merienne-Lafore, *Can. J. Phys.*, 55, 1977, p. 68.
(5) Celles-ci sont disponibles sur demande à l'adresse indiquée dans cette Note.

Laboratoire de Chimie physique,
Équipe de Recherche associée au C.N.R.S. n° 372,
U.E.R. des Sciences,
Moulin de la Housse,
B.P. n° 347,
51062 *Reims Cedex.*

CHIMIE DES SOLIDES. — *Croissance cristalline de fluorures de thallium et d'uranium.* Note (*) de **Daniel Avignant**, **Alain Vedrine** et **Jean-Claude Cousseins**, présentée par M. Georges Champetier.

Des monocristaux de $Tl_7U_6F_{31}$, $TlUF_5$, TlU_3F_{13} et TlU_6F_{25} ont été obtenus par la méthode de flux. Les caractéristiques cristallographiques de ces fluorures ont été déterminées.

Single crystals of $Tl_7U_6F_{31}$, $TlUF_5$, TlU_3F_{13} *and* TlU_6F_{25} *have been grown from the flux. The crystallographic characteristics of these fluorides are given.*

L'étude du système TlF-UF_4 [1] par analyse thermique différentielle nous avait permis de mettre en évidence sept fluorures : Tl_4UF_8, Tl_3UF_7, Tl_2UF_6, $Tl_7U_6F_{31}$, $TlUF_5$, TlU_3F_{13}, TlU_6F_{25}. Nous avons poursuivi cette étude en essayant d'obtenir ces composés sous forme de monocristaux.

MODE OPÉRATOIRE. — Le mélange réactionnel utilisé pour réaliser la croissance cristalline d'un fluorure de formule $Tl_xU_yF_{x+4y}$ a sensiblement pour composition :

$$x\,TlF + y\,UF_4 + 3(x+y)\,TlCl.$$

Ce mélange est placé dans un creuset de platine scellé sous argon, ce qui permet d'éviter la volatilisation de TlCl. Le mélange est préalablement soumis à un dégazage prolongé sous un vide dynamique de 10^{-6} mm Hg.

La montée en température s'effectue par paliers successifs jusqu'à la température finale de réaction que l'on fixe sensiblement à 50°C en-dessous de la température de décomposition des fluorures lorsque ceux-ci se décomposent par réaction péritectique ou dans l'état solide. Les mélanges sont ensuite refroidis lentement (5°C/h).

$Tl_7U_6F_{31}$. — Les cristaux obtenus sont de couleur vert pâle et se présentent sous forme de petites plaquettes hexagonales ou de prismes à faces multiples de forme générale sphérique. Leur étude confirme l'isotypie de ce composé avec $Na_7Zr_6F_{31}$ [2]. Les paramètres de la maille hexagonale sont

$$a = 15{,}39\,\text{Å}, \qquad c = 10{,}80\,\text{Å}.$$

$TlUF_5$. — Les cristaux se présentent sous forme de baguettes allongées de couleur verte, la longueur des baguettes peuvent atteindre plusieurs centimètres. Ce composé cristallise dans le système monoclinique avec comme paramètres

$$a = 8{,}43\,\text{Å}, \qquad b = 13{,}85\,\text{Å}, \qquad c = 8{,}38\,\text{Å}, \qquad \beta = 106°36'.$$

Les conditions d'existence, $h\,0\,l$ avec $l = 2n$ et $0\,k\,0$ avec $k = 2n$, correspondent au groupe d'espace $P\,2_1/c$. La densité expérimentale, 7,40, implique huit motifs par maille.

Aucune étude cristallographique n'avait été faite jusqu'à maintenant pour les fluorures du type $TlM^{IV}F_5$ (M = Th, U, Zr, Hf). Les diffractogrammes de rayons X des fluorures $TlMF_5$, avec M^{IV} = Th, Zr, Hf, ne présentent pas d'analogie avec celui de $TlUF_5$. Ce^{4+} ayant un rayon voisin de celui de U^{4+}, nous avons effectué la synthèse

de $TlCeF_5$ en chauffant un mélange $TlF + CeF_4$ en tube scellé de platine à 300°C. Le diffractogramme de ce fluorure peut s'indexer par isotypie avec celui de $TlUF_5$. Les paramètres de la maille monoclinique sont

$$a = 8{,}38\,\text{Å}, \qquad b = 13{,}80\,\text{Å}, \qquad c = 8{,}255\,\text{Å}, \qquad \beta = 106°.$$

La densité expérimentale 6,39, correspond bien à huit motifs par maille. Les diffractogrammes X de $TlUF_5$ et $TlCeF_5$ sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I

$TlUF_5$

d_{exp}	d_{calc}	$h\ k\ l$	I/I_0
6,90	6,92	0 2 0	7
3,99	4,00	0 3 1	9
3,83	3,81	1 3 $\bar{1}$	7
3,50	3,49	2 2 0	64
3,46	3,46	0 4 0	100
3,35	3,36	2 0 $\bar{2}$	4
3,26	3,27	2 1 $\bar{2}$	25
3,24	3,25	1 0 2	27
3,16	3,17	1 1 2	5
3,03	{ 3,04 / 3,03 / 3,025 }	{ 2 3 $\bar{0}$ / 0 3 2 / 2 2 2 }	7
2,710	2,718	2 3 $\bar{2}$	3
2,633	2,630	0 1 3	5
2,600	{ 2,603 / 2,599 }	{ 3 0 $\bar{2}$ / 3 2 1 }	10
2,499	2,499	0 2 3	2
2,479	2,477	2 1 2	2
2,435	2,436	3 2 $\bar{2}$	4
2,368	{ 2,370 / 2,366 }	{ 1 4 2 / 2 2 2 }	15
2,309	2,308	0 6 0	2
2,266	2,267	3 3 $\bar{2}$	3
2,134	2,133	3 2 $\bar{3}$	11
2,103	2,103	3 3 1	3
2,082	{ 2,082 / 2,081 }	{ 4 1 $\bar{1}$ / 3 4 $\bar{2}$ }	13
2,065	2,069	1 1 $\bar{4}$	7

$TlCeF_5$

d_{exp}	d_{calc}	$h\ k\ l$	I/I_0
3,96	3,98	0 3 1	18
3,80	3,78	1 3 $\bar{1}$	9
3,47	3,48	2 2 0	52
3,45	3,45	0 4 0	100
3,30	3,32	2 0 $\bar{2}$	11
3,24	3,23	2 1 $\bar{2}$	20
3,21	3,22	1 0 2	18
3,161	3,161	2 1 1	10
3,023	3,029	{ 1 3 $\bar{2}$ / 2 3 0 }	14
2,595	2,598	0 1 3	18
2,549	2,549	1 $\bar{5}$ $\bar{1}$	12
2,507	2,507	2 0 2	8
2,389	2,392	2 4 $\bar{2}$	14
2,358	2,359	1 3 $\bar{3}$	22
2,254	2,248	3 3 $\bar{2}$	9
2,109	2,107	3 2 $\bar{3}$	16
2,096	{ 2,097 / 2,095 }	{ 1 5 2 / 3 3 1 }	13
2,086	2,090	1 6 1	15
2,058	2,055	2 4 $\bar{3}$	7
2,045	2,040	1 1 $\bar{4}$	9
1,989	1,989	0 6 2	22
1,983	{ 1,984 / 1,984 }	{ 0 0 4 / 3 0 2 }	24
1,905	1,905	4 3 $\bar{1}$	23
1,841	1,842	3 1 $\bar{4}$	12

TlU_3F_{13}. — Les cristaux sont des parallélipipèdes droits à bases rectangulaires de couleur vert foncé. L'étude de ces cristaux montre que ce fluorure cristallise dans le système orthorhombique avec comme paramètres

$$a = 8{,}49\,\text{Å}, \qquad b = 8{,}04\,\text{Å}, \qquad c = 7{,}38\,\text{Å}.$$

La densité expérimentale, 7,68, impose deux motifs par maille. Les règles d'existence sont compatibles avec trois groupes d'espace : P *m m a*, P 2_1 *m a* et P *m* 2 *a*. Il est donc vraisemblable que ce fluorure soit isotype de $RbTh_3F_{13}$ (3) dont le groupe d'espace est P 2_1 *m a*.

$TlTh_3F_{13}$ que nous avons obtenu précédemment ([4]) a un diffractogramme X qui peut s'indexer par analogie avec celui de TlU_3F_{13}. Les paramètres de la maille sont

$$a = 8,65\,\text{Å}, \qquad b = 8,19\,\text{Å}, \qquad c = 7,48\,\text{Å}.$$

La densité expérimentale, 7,00, correspond à deux motifs par maille. Les diffractogrammes de TlU_3F_{13} et $TlTh_3F_{13}$ sont classés dans le tableau II.

TABLEAU II

TlU_3F_{13}				$TlTh_3F_{13}$			
d_{obs}	d_{calc}	*h k l*	I/I_0	d_{obs}	d_{calc}	*h k l*	I/I_0
5,53	5,57	1 0 1	12	5,67	5,66	1 0 1	20
4,60	4,58	1 1 1	35	4,64	4,66	1 1 1	45
4,26	4,25	2 0 0	22	4,33	4,32	2 0 0	22
3,75	3,755	2 1 0	42	3,83	3,82	2 1 0	44
3,68	3,689 3,681	0 0 2 2 0 1	54	3,75	3,744 3,742	2 0 1 0 0 2	64
3,54	3,53	0 2 1	100	3,60	3,59	0 2 1	100
3,39	3,38	1 0 2	73	3,43	3,43	1 0 2	86
3,35	3,352 3,347	0 1 2 2 1 1	42	3,40	3,405 3,403	2 1 1 0 1 2	44
3,26	3,259	1 2 1	61	3,32	3,32	1 2 1	64
3,12	3,118	1 1 2	30	3,16	3,17	1 1 2	40
2,921	2,919	2 2 0	37	2,970	2,973	2 2 0	38
2,715	2,717 2,714	0 2 2 2 2 1	18	2,761	2,763 2,762	2 2 1 0 2 2	15
2,642	2,643	3 0 1	21	2,688	2,690	3 0 1	26
2,589	2,588	1 2 2	4	2,627	2,631	1 2 2	6
2,417	2,415	1 3 1	9	2,456	2,458	1 3 1	10
2,360	2,362	1 0 3	4	2,398	2,397	2 2 2	4
2,264	2,266 2,266	1 1 3 2 3 0	3	2,340	2,307 2,300	2 3 0 1 1 3	18
2,204	2,208	3 2 1	2	2,205	2,205 2,200	2 3 1 3 1 2	11
2,165	2,166 2,163	2 3 1 3 1 2	12	2,158	2,162 2,161	4 0 0 2 0 3	6
2,126	2,128 2,124	2 0 3 4 0 0	6	2,136	2,136	1 3 2	20
2,099	2,100 2,098	1 3 2 0 2 3	22	2,088	2,090 2,089	4 1 0 2 1 3	24
2,052	2,053	4 1 0	9	2,065	2,068	1 2 3	44

TlU_6F_{25}. — Les cristaux obtenus sont de forme prismatique à section hexagonale, de couleur vert foncé. Ce composé est hexagonal, avec comme paramètres

$$a = 8,18\,\text{Å}, \qquad c = 16,46\,\text{Å}.$$

La densité expérimentale, 7,19, implique deux motifs par maille. Les règles d'existence et le groupe de Laue sont compatibles avec les trois groupes d'espace : $P\,6_3/m\,m\,c$, $P\,\bar{6}\,2\,c$ et $P\,6_3\,m\,c$. Les fluorures de stœchiométrie $MM^{IV}{}_6F_{25}$ sont de deux types : CsU_6F_{25} ([5]), hexagonal de groupe d'espace $P\,6_3/m\,m\,c$ et α-KU_6F_{25} ([6]), rhomboédrique, $R\,\bar{3}\,m$. Il est donc probable que TlU_6F_{25} soit du type CsU_6F_{25}.

L'emploi de TlCl comme fondant s'est donc révélé intéressant puisqu'il nous a permis d'obtenir, sous forme monocristalline, quatre fluorures d'uranium et de thallium se décomposant à basse température.

(*) Séance du 7 mars 1977.

(1) D. Avignant et J.-C. Cousseins, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2151.
(2) J. H. Burns, R. D. Ellison et H. A. Levy, *Acta Cryst.*, B 24, 1968, p. 230.
(3) G. Brunton, *Acta Cryst.*, B 27, 1971, p. 1823.
(4) D. Avignant et J.-C. Cousseins, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1446.
(5) G. Brunton, *Acta Cryst.*, B 27, 1971, p. 245.
(6) G. Brunton, *Acta Cryst.*, B 28, 1972, p. 144.

Laboratoire de Chimie des Solides,
Université de Clermont-Ferrand II,
U.E.R. Sciences exactes et naturelles,
B.P. n° 45,
63170 *Aubière*
et
École nationale supérieure de Chimie,
71, *boulevard Côte-Blatin,*
63000 *Clermont-Ferrand.*

CHIMIE DES SOLIDES. — *Mobilité comparée du potassium dans quelques matériaux de structure hollandite.* Note (*) de **Jean-Maurice Réau**, **Jean Moali** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Henri Moureu.

Les propriétés de conduction ionique des solutions solides $K_xM_{x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$ (M = Mg, Zn) et $K_xAl_xTi_{8-x}O_{16}$ ($1{,}60 \leq x \leq 2$) de structure hollandite ont été déterminées en fonction de la composition. Des considérations structurales et de liaisons chimiques permettent d'expliquer l'évolution de la mobilité du potassium dans ces matériaux.

The ionic conductivity in the $K_xM_{x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$ (M = Mg, Zn) *and* $K_xAl_xTi_{8-x}O_{16}$ ($1{,}60 \leq x \leq 2$) *solid solutions of hollandite type has been investigated as a function of composition. Structure and chemical bonding explain the evolution of the potassium mobility in these materials.*

La présence de larges tunnels monodimensionnels dans les matériaux de structure hollandite ([1]) leur confère un intérêt tout particulier comme électrolytes solides.

Les solutions solides $K_xM_{x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$ (M = Mg, Zn) et

$$K_xAl_xTi_{8-x}O_{16}\ (1{,}60 \leqq x \leqq 2)\quad ([2])$$

qui sont caractérisées par les substitutions : $Ti^{4+} = M^{2+} + 2\,K^+$ et $Ti^{4+} = Al^{3+} + K^+$ sont de type hollandite. Le réseau hôte comporte parallèlement à l'axe $\overrightarrow{Oz}$ des files doubles

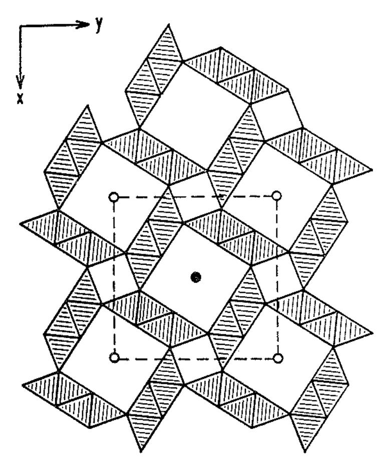


Fig. 1

d'octaèdres constitués de blocs à arêtes communes (*fig.* 1). Associées quatre à quatre par des sommets communs, ces files doubles donnent naissance à de larges canaux de section carrée qui constituent des tunnels parallèles à l'axe $\overrightarrow{Oz}$ dans lesquels s'insèrent les ions potassium. L'existence pour chacune des trois séries de vaste domaine de solutions solides devait permettre de déterminer les évolutions des propriétés de transport en fonction de la composition et de les comparer, le passage de la limite inférieure de composition ($x = 1{,}60$) à la limite supérieure ($x = 2$) correspondant au remplissage progressif des tunnels par les ions K^+.

Ces matériaux avaient déjà fait l'objet d'études fragmentaires qui ont abouti à des résultats contradictoires. La conductivité à 25°C de $K_{1,60}Mg_{0,80}Ti_{7,20}O_{16}$ déterminée par Singer et coll. (3) par extrapolation des valeurs calculées à basse température (100 K < T < 250 K) à partir de mesures diélectriques dans l'hypothèse où ce matériau suivrait une loi de Debye, était $\sigma_{25°C} = 1,7.10^{-2}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$. Cette valeur, si elle était

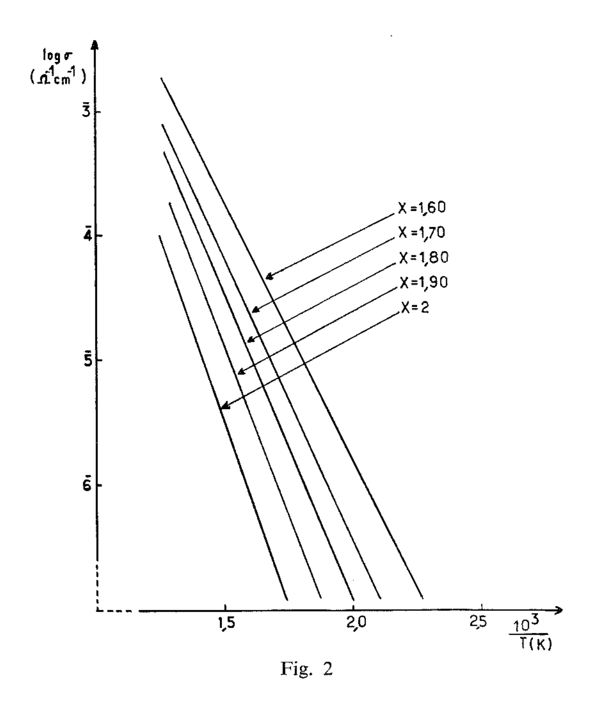


Fig. 2

exacte, eût alors été nettement supérieure aux conductivités mesurées à température plus élevée (500 K < T < 700 K) par Takahashi et coll. (4) en courant alternatif à la fréquence de 10 kHz :

$$10^{-5}\Omega^{-1}.cm^{-1} < \sigma_{K_{1,60}Mg_{0,80}Ti_{7,20}O_{16}} < 10^{-4}\Omega^{-1}.cm^{-1}.$$

Des résultats voisins ont été obtenus par ces derniers auteurs dans le même domaine de température pour le composé homologue de l'aluminium $K_{1,60}Al_{1,60}Ti_{6,40}O_{16}$ (5). Ils ont vérifié par des mesures de nombres de transport que ces matériaux étaient bien des isolants électroniques. En revanche Takahashi et coll. n'ont pu déterminer la mobilité de l'ion K^+ dans les tunnels : les points expérimentaux ne se placent pas en effet sur une droite dans le diagramme $\log\sigma = f(1/T)$, résultat dû vraisemblablement au fait que l'impédance Z dépendait de la fréquence.

Les méthodes d'investigation utilisées par les auteurs antérieurs présentaient en fait l'inconvénient de ne pas différencier le rôle de l'électrolyte solide proprement dit de celui des électrodes. Nous avons montré dans des publications antérieures [(6) à (10)] que le tracé du diagramme d'impédance complexe était une méthode de choix pour l'étude de la conduction des électrolytes solides. Nous nous proposons ici d'appliquer cette méthode aux solutions solides $K_xMg_{x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$, $K_xZn_{x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$ et $K_xAl_xTi_{8-x}O_{16}$.

Les échantillons utilisés pour les mesures électriques sont des pastilles de compacité 0,90 dans le cas du magnésium 0,78 dans le cas du zinc et 0,85 dans le cas de l'aluminium. Des électrodes d'or sont déposées par évaporation sous vide. Les mesures électriques sont effectuées en courant alternatif entre 5 Hz et 1 MHz à des températures comprises entre 400 et 800 K.

La figure 2 donne à titre d'exemple la variation de la conductivité avec l'inverse de la température absolue pour les solutions solides $K_xMg_{x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$. σ est de la forme $Ae^{-\Delta E/kT}$.

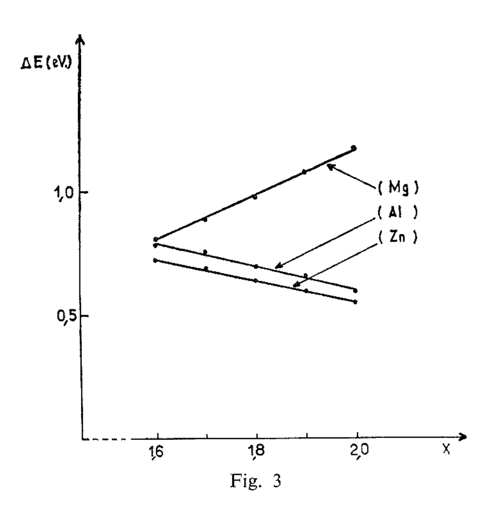


Fig. 3

La variation de l'énergie d'activation ΔE avec le taux de potassium inséré dans les tunnels est comparée à la figure 3 pour les trois solutions solides. Pour une même valeur de x le composé du magnésium comporte une énergie d'activation plus élevée que celui de l'aluminium et *a fortiori* du zinc. Quand x augmente ΔE croît pour $K_xMg_{x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$ et décroît pour $K_xAl_xTi_{8-x}O_{16}$ et $K_xZn_{x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$ de manière sensiblement linéaire. Pour l'ensemble des phases étudiées la mobilité est maximale pour $K_2ZnTi_7O_{16}$.

Le remplacement du titane par le magnésium dans $K_{1,60}Mg_{0,80}Ti_{7,20}O_{16}$ correspond comme nous l'avons vu au mécanisme de substitution

$$Ti^{4+} + 2\square \rightarrow Mg^{2+} + 2K^{+}.$$

Il en résulte, pour x croissant, au sein de la solution solide $K_xMg_{x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$ une diminution à la fois du nombre de lacunes de potassium et de la covalence des liaisons au sein des files doubles d'octaèdres qui constituent le réseau. Ce double phénomène explique que la composition correspondant pour le potassium au maximum de mobilité est $K_{1,60}Mg_{0,80}Ti_{7,20}O_{16}$ (x = 1,60).

Le remplacement du titane par l'aluminium dans $K_{1,60}Al_{1,60}Ti_{6,40}O_{16}$ correspond au mécanisme de substitution

$$Ti^{4+} + \square \rightarrow Al^{3+} + K^{+}.$$

Pour expliquer l'augmentation avec x de la mobilité du potassium, alors que son taux d'occupation tend vers la saturation, il faut admettre qu'à l'inverse de ce qui se produisait pour le magnésium, l'introduction de l'aluminium entraîne une augmentation de la covalence des blocs, qui favorise de manière prépondérante la mobilité des ions K^+ dans les tunnels.

Cette interprétation est effectivement confirmée par la variation de l'ionicité des liaisons M—O telles que la donne la formule de Pauling ([11]) : la valeur obtenue pour la liaison Ti—O (0,69) s'intercale entre celle de Mg—O (0,72) d'une part et de Al—O (0,64) et Zn—O (0,57) d'autre part, celle de Zn—O étant la plus faible. Le renforcement de la covalence du réseau va de pair avec l'affaiblissement de la liaison K—O et explique donc la mobilité accrue du potassium dans le cas de l'aluminium et surtout du zinc. Ce résultat est inversé pour le magnésium.

Ce travail se poursuit actuellement par l'étude de nouveaux matériaux de structure hollandite contenant des éléments d'électronégativité élevée.

La D.R.M.E. nous a apporté son aide matérielle pour la réalisation de ce travail.

(*) Séance du 7 mars 1977.

([1]) A. Bystrom et A. M. Bystrom, *Acta Cryst.*, 3, 1950, p. 146.

([2]) G. Bayer et W. Hoffman, *Amer. Miner.*, 51, 1966, p. 511.

([3]) J. Singer, M. E. Kautz, W. L. Fielder et J. S. Fordyce, *Fast Ion Transport in Solids (Belgirate, Colloq.*, W. van Gool, éd. 1972, p. 653).

([4]) T. Takahashi et K. Kuwabara, *Nippon Kagaku Kaishi*, 10, 1974, p. 1883.

([5]) T. Takahashi, K. Kuwabara et H. Aoyama, *Nippon Kagaku Kaishi*, 12, 1974 p. 2291.

([6]) J. M. Reau, C. Lucat, G. Campet, J. Portier et A. Hammou, *J. Solid State Chem.*, 17, 1976, p. 123.

([7]) C. Lucat, G. Campet, J. Claverie, J. Portier, J. M. Reau ct P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 11, 1976, p. 167.

([8]) J. M. Reau, A. Levasseur, G. Magniez, B. Cales, C. Fouassier et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 11, 1976, p. 1087.

([9]) J. M. Reau, G. Magniez, L. Rabardel, J. P. Chaminade et M. Pouchard, *Mat. Res. Bull.*, 11, 1976, p. 867.

([10]) C. Delmas, C. Fouassier, J. M. Reau et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 11, 1976, p. 1081.

([11]) L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd édition, Cornell University Press, 1960.

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence, Cedex.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse de substances macromoléculaires renfermant des motifs monomères dérivés de colorants. Synthèse de colorants copolycondensables dans la série des dioxazines.* Note (*) de **Alain Le Pape** et **Ernest Maréchal,** présentée par M. Georges Champetier.

De nouveaux colorants appartenant à la série des dioxazines ont été synthétisés, soit à partir du chloranile, soit à partir du dicarbéthoxy-2.5 dibromo-3.6 benzoquinone-1.4. Ces composés sont trés stables thermiquement et colorent le polyester dans des teintes allant du jaune orangé au bleu avec d'excellents rendements coloristiques.

*New dyes belonging to the dioxazines series have been synthesized either from chloranile or from dicarbethoxy-*2,5 *dibromo*-3,6 *benzoquinone*-1,4. *These compounds exhibit a high thermal stability. They can be used to colour polyester from orange yellow to blue; the colouristic yield is very high.*

Dans des Notes précédentes [(1), (2), (3)] nous avons décrit des colorants copolycondensables de type diimides ou dérivés des anhydrides bromo-4 ou amino-4 naphtaliques ou appartenant à la série des quinacridones. Nous avons également expliqué pourquoi nous avions entrepris cette série d'études sur les polymères colorés par structure et montré leurs avantages sur le plan applicatif. La présente note est consacrée à la synthèse et à l'étude de nouveaux colorants appartenant à la série des dioxazines et ayant pour formule générale

X, halogène ou ester; R_n, H, ester, éther, amide.

En plus des groupes R_n, les cycles benzéniques peuvent être éventuellement porteurs d'autres substituants.

Comme pour les quinacridones, on a pu mettre en évidence pour les dioxazines, un polymorphisme important qu'il est nécessaire de maîtriser pour en faire des pigments. La gamme de ces pigments s'étend de l'orange au bleu et de nombreux exemples en sont connus [(4)-(7)].

Nous avons choisi le mode de synthèse correspondant au schéma réactionnel ci-dessous :

La cyclisation se fait aisément par chauffage au reflux de l'*o*-dichlorobenzène pendant 1 à 10 h, en présence de chlorure de benzoyle.

Nous avons préparé deux séries de produits : l'un à partir du chloranile, l'autre à partir de la dicarbéthoxy-2.5 dibromo-3.6 benzoquinone-1.4 :

(*a*) *A partir du chloranile.* — Divers colorants ont été obtenus en condensant 0,3 mole d'amine en solution dans 300 cm^3 de DMF, en ajoutant sous agitation 0,1 mole de chloranile et en continuant à agiter durant 3 h à température ambiante; par addition de 300 cm^3 d'éthanol on a obtenu un fin précipité qui a été repris dans 200 cm^3 d'éthanol chaud. Le produit ainsi obtenu a été cyclisé comme indiqué plus haut. Les colorants correspondants sont décrits dans le tableau I, ils correspondent à la structure ci-dessous :

Cl 9 10 Cl 5 6 7 8 4 3 2 1 Rn O N N O Rn

TABLEAU I

Substituants (nature et position)	Conditions de cyclisation	Couleur	Solution sulfurique et ↙ eau	Stabilité thermique étude par ATD
$R = -CH_2OOC-C_6H_4$; 3,7	CH_2OH présent au départ a été estérifié par le chlorure de brenzoyle	Brun rouge très brillant. Orangé dans le polyester	— Bleu — Orange	Excellente
$R_1 = -OC_2H_4OOC-C_6H_4$; 3,7 $R_2 = -NH\ OO-C_6H_4$; 2,6	*O*-dichlorobenzène +chlorure de benzoyle. Il y a eu estérification par le chlorure de benzoyle de $R_1 = -OC_2H_4OH$	*Idem*	*Idem*	Se dégrade lentement à partir de 275° C fond à 355° C puis se décompose

↙ désigne la couleur du produit obtenu par addition d'eau à la solution sulfurique.

(*b*) *A partir de la dicarbéthoxy*-2.5 *dibromo*-3.6 *benzoquinone*-1.4. : (A)

Le principe de la synthèse est le même que précédemment : condensation d'une O-alcoxy amine sur A. Cependant cette fois la condensation est menée dans le méthanol au reflux en présence d'un peu de pyridine comme accepteur d'acide. La cyclisation doit être obligatoirement effectuée à une température inférieure à 200°C pour éviter la formation de quinacridone quinone. Nous avons opéré dans l'*o*-dichlorobenzène au reflux en présence de chlorure de benzoyle qui joue à la fois le rôle de catalyseur et de fixateur de l'alcool formé. Les produits que nous avons préparés correspondent à la structure ci-après; ils sont décrits dans le tableau II.

TABLEAU II

Substituants (nature et position)	Couleur	— Solution sulfurique ↙ eau	Remarques
$R = -OCH_3$; 3,7.............	Cristaux verts à fort éclat métallique Rouge bleuté dans le polyester.	— Bleu ↙ Violet	Fond à 295° C puis se décompose lentement
$R = -OC_2H_5$; 3,7............	*Idem*	*Idem*	*Idem*

Nous n'avons pas trouvé de références relatives aux colorants décrits dans les tableaux I et II.

L'analyse des différentes caractéristiques des pigments de dioxazine permet de dégager les propriétés générales suivantes :

— ils sont très stables thermiquement comme le montrent les études par analyse thermique différentielle. Ceci se confirme très bien en coloration « masse » dans le polyester fondu pour les dichloro-9.10 dioxazines qui donnent de très bons résultats; par contre avec les dicarbéthoxy-9.10 dioxazines on note une dégradation très rapide de la nuance (en 15 à 20 mn) ce qui semble assez surprenant d'après les thermogrammes de ces colorants;

— ils colorent le polyester dans des teintes allant du jaune-orangé au bleu avec d'excellents rendements coloristiques;

— du point de vue solubilité on note une grande différence entre les dichloro et les dicarbéthoxy dioxazines. Les dichloro-9.10 dioxazines sont quasiment insolubles dans les solvants usuels excepté l'acide sulfurique, ce qui, compte tenu de leur vivacité et de leur pouvoir colorant très élevé, en fait d'excellents pigments.

Par contre les dicarbéthoxy-9.10 dioxazines sont relativement bien solubles dans le DMF, le chloroforme ou les hydrocarbures aromatiques.

Les spectres infrarouges et les analyses élémentaires sont en accord avec les structures proposées.

La polycondensation de ces composés et de ceux décrits dans les Notes précédentes [(1)-(3)] sera étudiée ultérieurement. Signalons cependant qu'en plus de leur utilisation comme colorants polycondensables, ils constituent d'excellents pigments quand ils ont été soumis à un broyage dans de l'hydrogénocarbonate d'ammonium en présence d'éther de pétrole, ce broyage étant suivi d'une décomposition de l'hydrogénocarbonate d'ammonium à 90°C pendant 24 h. Ils se présentent alors sous forme de poudres microcristallines orangées à bleues, de couleurs très vives et douées d'excellentes propriétés pigmentaires.

(*) Séance du 20 décembre 1976.

(1) A. Le Pape et E. Marechal, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 517.
(2) A. Le Pape et E. Marechal, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 561.
(3) A. Le Pape et E. Marechal, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 619.
(4) Geigy, Br. F. 1400 085 (1964).
(5) Geigy, Br. F. 2074 173 (1970).
(6) Ciba Geigy, Br. F. 1 206 990 (1958).
(7) Ciba Geigy, Br. F. 1210. 875 (1957).

P.C.U.K.,
76350 *Oissel;*
I.N.S.C.I.R.,
76130 *Mont-Saint-Aignan;*
Université Pierre-et-Marie-Curie,
Tour 44,
4, *place Jussieu*,
75230 *Paris Cedex.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude cristallographique du composé* $\{[(SCH_3)\,Fe\,(CO)_2\,P\,(CH_3)_2\,(C_6H_5)]_2\,H\}^+\,\{PF_6\}^-$.

Note (*) de **Jean-Michel Savariault**, **Jean-Jacques Bonnet**, **René Mathieu** et **Jean Galy**, présentée par M. Fernand Gallais.

L'hexaflurophosphate de μ-hydruro-bis (dicarbonyldiméthylphénylphosphine-μ-méthylthiolato-fer (II) cristallise dans le système triclinique avec les paramètres a = 13,804 Å, b = 13,834 Å, c = 8,890 Å, α = 105,41°, β = 92,22°, γ = 103,11°, groupe spatial P $\bar{1}$. Le cation dinucléaire comporte deux atomes de fer situés à l'intérieur d'octaèdres déformés liés par une face définie par deux atomes de soufre et un proton. Les effets de la protonation sont mis en évidence par comparaison avec la molécule non protonée $\{(SCH_3)\,Fe\,(CO)_2P\,(CH_3)_3\}_2$ dans laquelle la stabilité de l'entité dinucléaire est assurée par deux ponts thiolato et une liaison métal-métal (Fe-Fe).

The μ-hydridobis (methylthiolato-dicarbonyldimethylphenylphosphin iron) hexafluorophosphate crystallizes in the triclinic system, the parameters being a = 13.804 Å, b = 13.834 Å, c = 8.890 Å, α = 105.41°, β = 92.22°, γ = 103.11°, *the space group* P $\bar{1}$. *The two distorted octahedra enclosing the iron atoms share a face which is defined by two sulphur and one hydrogen atoms. A comparison is made with the non protonated corresponding dinuclear compound and the differences which are the consequence of the substitution of* Fe—H—Fe *to metal-metal bonds are discussed.*

La protonation des composés $[(SCH_3)\,Fe\,(CO)_2\,L]_2$ ($L = P\,(CH_3)_{3-x}\,(C_6H_5)_x$; x = 0, 1, 2, 3), récemment étudiée par les méthodes spectroscopiques, s'inscrit dans le cadre général de la recherche sur la réactivité des composés dinucléaires pontés des éléments de transition caractérisés par une interaction métal-métal [1].

C'est dans le but de déterminer la nature exacte et l'amplitude des déformations induites par la protonation du complexe neutre que l'étude cristallographique du composé $\{[(SCH_3)\,Fe\,(CO)_2\,P\,(CH_3)_2\,(C_6H_5)]_2\,H\}^+\,\{PF_6\}^-$ a été entreprise.

L'examen des clichés obtenus à l'aide de chambres de précession et de Weissenberg montre que ce composé cristallise dans le système triclinique. La structure cristalline a été déterminée à partir d'une analyse radiocristallographique complète, effectuée à l'aide d'un diffractomètre automatique « CAD 4 Nonius », selon un processus décrit précédemment (radiation utilisée = Mo K α) [2]. Les paramètres de la maille cristalline sont : a = 13,804 (3) Å, b = 13,834 (3) Å, c = 8,890 (2) Å, α = 105,41 (2)°, β = 92,22 (2)° et γ = 103,11 (2)°. Le groupe spatial est P $\bar{1}$. Le facteur de convergence pour les 2 146 réflexions $h\,k\,l$ retenues est R = 0,071.

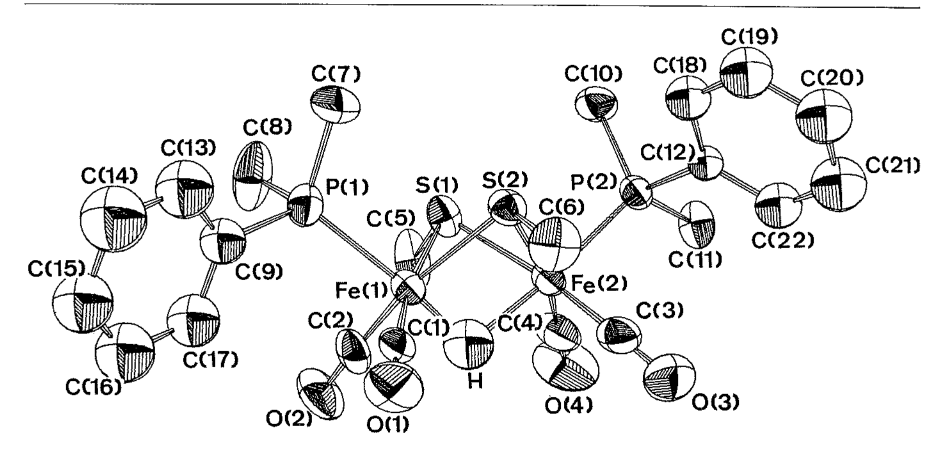
La maille cristalline contient deux molécules, les cations et les anions étant individualisés dans le réseau.

Notons au passage que l'anion $(PF_6)^-$ est constitué d'un atome de phosphore situé au centre d'un octaèdre distordu dont les sommets sont occupés par les atomes de fluor.

La figure représente une vue perspective du cation

$$\{[(SCH_3)\,Fe\,(CO)_2P\,(CH_3)_2\,(C_6H_5)]_2H\}^+,$$

seul le proton rattaché aux atomes de fer étant indiqué. Les principaux angles et distances interatomiques sont rassemblés dans le tableau et comparés à ceux de la molécule non protonée $[(SCH_3)\,Fe\,(CO)_2P\,(CH_3)_3]_2$ [3].



Vue perspective du cation $\{[(SCH_3) Fe (CO)_2 P (CH_3)_2 (C_6H_5)]_2 H\}^+$.

Dans ce nouveau composé dinucléaire, chaque atome de fer possède un environnement octaédrique. La sphère de coordination de chaque atome métallique comporte deux atomes de carbone (groupements carbonyle), deux atomes de soufre (groupements méthyl thiolato) S (1) et S (2), un atome de phosphore (diméthyl phényl phosphine) et enfin le

TABLEAU

Valeurs moyennes des distances interatomiques (Å) *et des angles*

	([a])	([b])
Fe-Fe	2,595	2,518
S-S	2,823	2,790
Fe—S	2,274	2,273
Fe—P	2,242	2,222
Fe—C	1,748	1,745
Fe—H	1,600	-
C—O	1,155	1,147
S—C	1,844	1,813
P—C (CH_3)	1,840	1,792
P—C (C_6H_5)	1,821	-
Fe—S—Fe	69,5	67,3
S—Fe—S	76,7	75,7
Fe—S—C	111,5	114,2
Fe—C—O	177,3	179,1
Angles dièdres		
(Fe (1) S (1) S (2))—(Fe (2) S (1) S (2))	93,3	90,9

([a]) $\{[(SCH_3) Fe (CO)_2 P (CH_3)_2 (C_6H_5)]_2 H\}^+$

([b]) $[(SCH_3) Fe (CO)_2 P (CH_3)_3]_2$

proton H. Les deux octaèdres relatifs aux atomes Fe (1) et Fe (2), déformés, mettent en commun la face S (1) S (2) H.

Les déformations induites au niveau du pont par la protonation correspondent bien à la description de ce phénomène telle qu'elle a été rapportée par Frenz et Ibers ([4]). La distance fer-fer, plus importante que dans le complexe neutre, entraîne une ouverture de

l'angle dièdre entre les plans Fe (1) S (1) S (2) et Fe (2) S (1) S (2) (*voir* tableau). La distance fer-proton (1,60 Å) est tout à fait comparable à celle déjà observée dans les composés $[HFe(CO)_4]^-$ (1,60 Å) ([5]) et $H_2Fe[P(C_6H_5)(OC_2H_5)_2]_4$ (1,51 Å) ([6]).

Il faut noter les deux phénomènes essentiels qu'implique la protonation :

tout d'abord, un effet *trans*, avec pour corollaire un allongement de la liaison Fe—P mais qui est ici perturbée par l'effet de la substitution d'un groupement phényle à un groupement méthyle de la phosphine. La longueur Fe—P observée (2,242 Å) est tout à fait comparable en effet à celle trouvée dans la molécule $[Fe(CO)_3P(CH_3)_2(C_6H_4)]_3$, soit 2,237 Å ([7]);

un déplacement sensible du métal hors du plan équatorial formé par les deux atomes de carbone et les deux atomes de soufre, qui se trouve, en direction du phosphore, à environ 0,30 Å dans la molécule neutre et qui revient à seulement 0,15 Å de ce plan dans le complexe protoné.

Signalons enfin que la structure du complexe solide

$$\{[(SCH_3)Fe(CO)_2P(CH_3)_2(C_6H_6)]_2H\}^+ \{PF_6\}^-$$

comporte les groupements méthyle des ponts thiolato en position syn-*endo* comme dans la molécule neutre, alors que les études spectroscopiques semblaient en faveur d'une conformation syn-*exo*.

(*) Séance du 7 mars 1977.

([1]) K. Fauvel, R. Mathieu et R. Poilblanc, *Inorg. Chem.*, 15, 1976, p. 976.
([2]) A. Mosset, J.-J. Bonnet et J. Galy, *Acta Cryst.*, B, 1977 (sous presse).
([3]) G. Le Borgne, D. Grandjean, R. Mathieu et R. Poilblanc, *J. Organomet. Chem.*, 1977 (sous presse).
([4]) B. A. Frenz et J. A. Ibers, *Transition Metal Hydrides*, E. L. Muetterties, éd., Dekker, New York, 1971, p. 33.
([5]) M. B. Smith et R. Bau, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 2388.
([6]) L. J. Guggenberger, D. D. Titus, M. T. Flood, R. E. Marsh, A. A. Orio et H. B. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 1135.
([7]) G. Raper et W. S. McDonald, *J. Chem. Soc.*, (A), 1971, p. 3430.

Laboratoire de Chimie de Coordination,
du C.N.R.S.,
B.P. n° 4142,
31030 *Toulouse Cedex.*

ANALYSE CHIMIQUE. — *Application de la méthode d'excitation synchrone au dosage de traceurs fluorescents en hydrologie.* Note (*) de **Jean-Claude André**, **Michel Bouchy**, **Philippe Baudot** et **Michel Niclause**, transmise par M. Jean Barriol.

La détection et la mesure de traces de substances fluorescentes par spectrofluorimétrie sont souvent limitées par la présence de lumière parasite émise à la longueur d'onde d'excitation. C'est le cas en particulier des traceurs fluorescents utilisés à des fins qualitatives et quantitatives en hydrologie. L'utilisation de la méthode d'excitation synchrone où l'on décale l'effet parasite en faisant défiler simultanément les longueurs d'onde d'excitation et d'analyse du spectrofluorimètre et en maintenant entre-elles un écart constant augmente notablement la sensibilité et réduit les erreurs de mesure.

Detection and concentration measurement of traces of fluorescent substances by spectrofluorimetry are often limited by scattering light at excitation wavelength. This occurs for fluorescent tracers used qualitatively and quantitatively in hydrology. The use of synchronous excitation method (simultaneously scanning both excitation and emission wavelengths with constant step between them) increases sensibility and reduces measurement errors.

Les colorants xanthéniques comme la fluorescéine, la sulforhodamine G, l'éosine et les rhodamines B et W.T. sont couramment utilisés en hydrologie comme traceurs, car ils bénéficient des avantages suivants : faible coût, grande solubilité, toxicité pratiquement nulle, bonne aptitude au marquage et remarquable sensibilité de détection en fluorescence ([1]). Cependant, l'emploi de masses de plus en plus importantes de colorant peu dégradables, dû à l'augmentation des mesures sur le terrain peut, à la longue, être responsable d'une certaine forme de pollution et d'erreurs de mesure par la présence aléatoire du traceur dans l'eau marquée. Ces raisons nous ont amenés à développer une technique spectrofluorimétrique particulière, qui augmente la sensibilité de 1 appareillage et, par suite, autorise l'emploi de masses plus faibles de traceurs.

La méthode d'excitation synchrone consiste en une mesure spectrofluorimétrique où l'on fait varier simultanément les longueurs d'onde d'excitation λ_e et d'analyse λ_a, en maintenant entre elles un pas constant $c = \lambda_a - \lambda_e$; elle a déjà été utilisée par Lloyd [([2]), ([3])] et par John et Soutar ([4]) à des fins qualitatives. Mais lorsque la mesure est perturbée par la lumière parasite d'excitation (dosage de traces), nous allons montrer que cette technique permet une amélioration de la sensibilité et de la sélectivité.

1. DESCRIPTION DE LA MÉTHODE. — Pour visualiser qualitativement l'intérêt de la méthode, nous avons présenté sur la figure 1 plusieurs spectres d'émission de la sulforhodamine G, en solution aqueuse. Quand l'excitation est réalisée dans un domaine de longueurs d'onde où le colorant n'absorbe pas (ou peu), on observe essentiellement par analyse à 90° de l'excitation, une émission parasite due à la diffusion Rayleigh et aux réflexions sur les faces de la cellule, émise à la même longueur d'onde que l'excitation; (ce « spectre » parasite dépend notablement de choix de fentes des deux monochromateurs, au contraire de la fluorescence qui, pour les traceurs utilisés, en dépend peu). Quand l'excitation est réalisée au voisinage du maximum d'adsorption (λ_e^0), on observe à la fois la fluorescence (maximum λ_a^0) et la lumière parasite d'excitation.

Réaliser un spectre d'excitation synchrone ou « pas constant » consiste à réaliser une coupe des différents spectres tracés parallèlement aux variations des longueurs d'onde

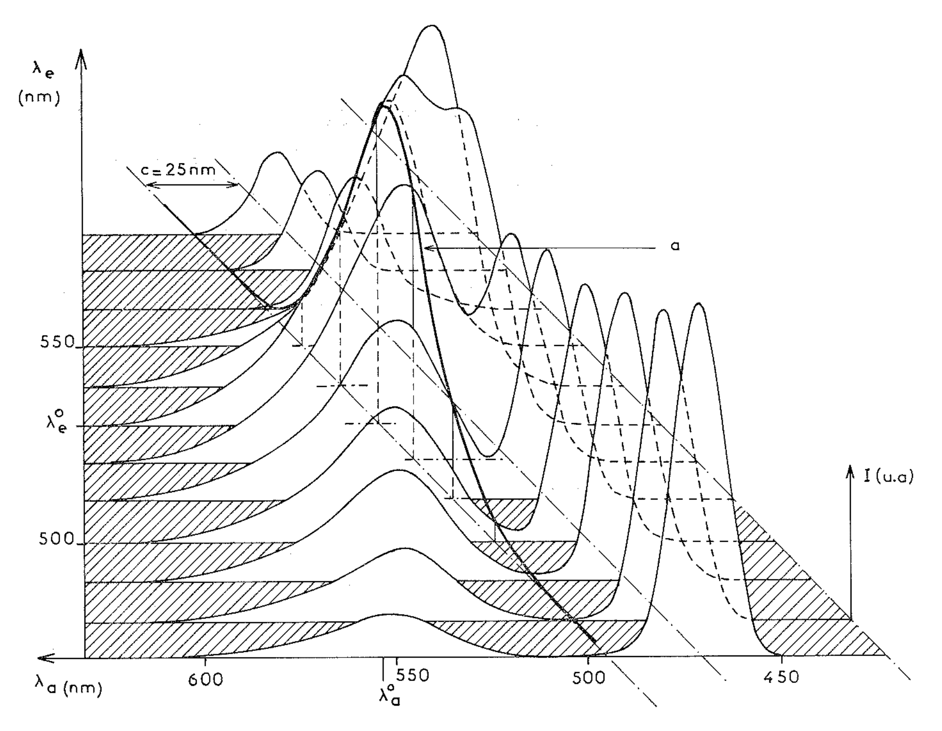


Fig. 1. — Visualisation de la méthode d'excitation synchrone. Application au dosage d'un traceur fluorescent lorsque la mesure est perturbée par la lumière parasite d'excitation. [sulforhodamine G] = 8.10^{-9}; température = 20°C; pH = 7; largeur des fentes des deux monochromateurs = 10 nm; (*a*) spectre « pas constant ».

d'excitation, ce qui élimine apparemment, sur le spectre « pas constant » tracé, les effets parasites décrits ci-dessus. L'écart optimal du pas *c* correspond sensiblement à la différence entre λ_e^0 et λ_a^0.

2. Amélioration en sélectivité. — Pour tous les traceurs fluorescents utilisés en hydrologie, les spectres d'absorption et d'émission sont dépourvus de structure. Si l'on désigne par $\Delta\lambda_c$, $\Delta\lambda_e$ et $\Delta\lambda_a$ les largeurs à mi-hauteur des spectres « pas constant », d'excitation et d'émission (ou analyse) de la substance émissive, on peut montrer que l'on a sensiblement

$$\Delta\lambda_c \simeq (\Delta\lambda_e + \Delta\lambda_a) - \sqrt{(\Delta\lambda_e)^2 + (\Delta\lambda_a)^2},$$

ce qui entraîne

$$\Delta\lambda_c < \Delta\lambda_a$$

et améliore la sélectivité par rapport à la spectrofluorimétrie classique. Cette amélioration est particulièrement nette lorsque plusieurs substances fluorescentes, dont les « pas » sont différents, sont présentes simultanément ([5]).

3. Amélioration en sensibilité. — L'intérêt essentiel de la technique correspond à l'amélioration en sensibilité. Ainsi, en spectrofluorimétrie classique, quand la concentration en produit fluorescent diminue, on peut augmenter l'intensité du signal de fluorescence I_F en augmentant :

– les largeurs des fentes des deux monochromateurs;

– l'intensité émise par la lampe;

– la sensibilité de l'électronique.

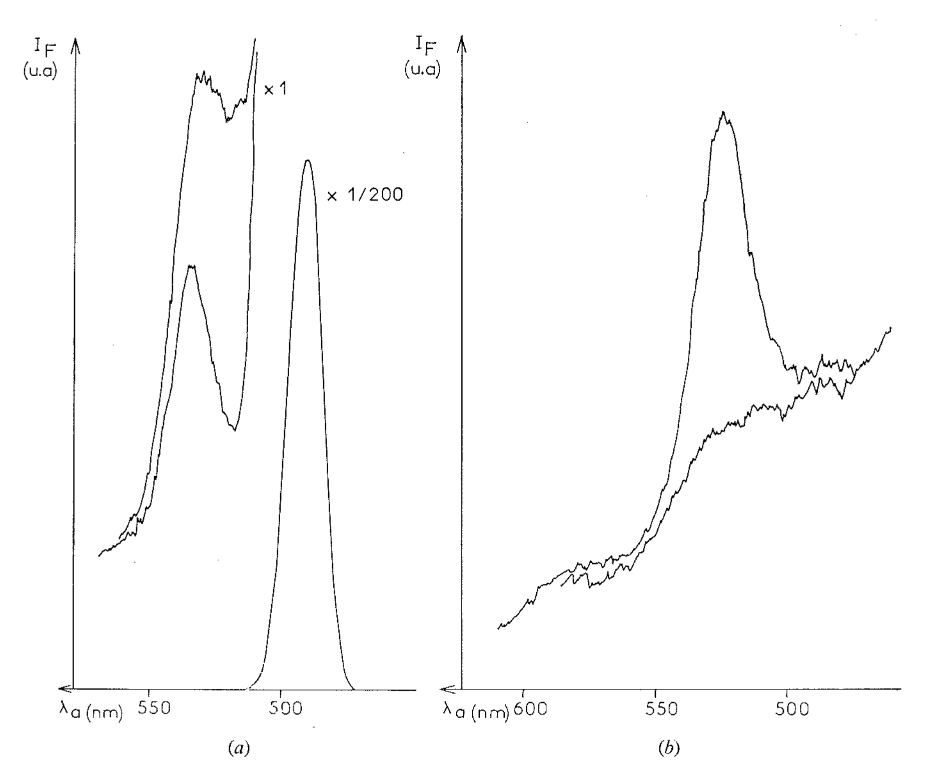


Fig. 2. — Comparaison entre spectre usuel de fluorescence (*a*) et spectre d'excitation synchrone de la fluorescéine (*b*). [fluorescéine] = $0{,}02.10^{-9}$; température = 20°C; pH = 7. Un blanc a été tracé pour chaque expérience.

Cependant, les effets dus à la présence dans le spectre enregistré de lumière parasite d'excitation, dont l'intensité est pratiquement indépendante de la concentration de traceur, font que, pour les faibles concentrations de substance émissive, la fluorescence apparaît en épaulement au spectre parasite. En principe, la réalisation d'un blanc devrait permettre, par soustraction, de retrouver le spectre de fluorescence du composé et par suite sa concentration, mais cette mesure est délicate pour plusieurs raisons :

– la pente de la courbe représentative de la lumière parasite d'excitation est très élevée (cf. *fig.* 2 *a*) et une erreur sur la lecture des longueurs d'onde peut entraîner une erreur élevée sur la concentration calculée;

– il n'est pas toujours possible de réaliser un blanc précis. C'est le cas, en particulier, en hydrologie, où les essais peuvent durer plusieurs semaines, voire plusieurs mois, temps pendant lequel la nature et la concentration d'impuretés diffusantes peut changer.

L'utilisation de la méthode d'excitation synchrone, conduit à une courbe représentative de la lumière parasite (blanc) dont la pente est beaucoup plus faible (pour la plupart des traceurs utilisés cette pente est sensiblement divisée par un facteur 20), ce qui permet une mesure plus précise.

Par ailleurs, le tracé d'un blanc n'est pas nécessaire dans la plupart des mesures réalisées, la détermination de la concentration pouvant être réalisée directement (cf. *fig.* 2 *b*).

(*) Séance du 28 février 1977.

(1) J. C. André et J. Molinari, *J. Hydrol.*, 28, 1976, p. 257.
(2) J. B. F. Lloyd, *Nature Phys. Sc.*, 231, 1971, p. 64.
(3) J. B. F. Lloyd, *J. Forensic. Sc. Soc.*, 11, n° 2, 1971, p. 83; 11, n° 3, 1971, p. 153; 11, n° 4, 1971, p. 135.
(4) P. John et I. Soutar, *Anal. Chem.*, 48, 1976, p. 520.
(5) J. C. André, Ph. Baudot et M. Niclause, *Clinica Chem. Acta* (sous presse).

I.N.P.L.,
Laboratoire de Chimie générale,
E.R.A. n° 136 *du C.N.R.S.,*
1, *rue Grandville,*
54042 *Nancy Cedex,*

et

Laboratoires de Chimie minérale
et de Toxicologie,
Faculté des Sciences pharmaceutiques
et biologiques
5, *rue Albert-Lebrun,*
54000 *Nancy.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Acidités et propriétés complexantes de l'acide thio-2 nitroso-5 barbiturique*. Note (*) de **Jean-Marie Degorre**, **Jean Hennion** et **Jacques Nicole**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'étude systématique entreprise sur les dérivés nitrosés de la pyrimidine, substitués en position 2, 4 ou 6, nous a conduits à préparer l'acide thio-2 violurique. Ce composé, comme son homologue oxygéné, présente trois acidités déterminées par pH-métrie et spectrophotométrie ultraviolette et visible. Toutefois, le manque de stabilité des solutions ne permet pas l'utilisation de la conductimétrie.

Les complexes des ions cuivre II, sont du type MA^+ et MA_2. Les constantes de stabilité et le produit de solubilité de CuA_2 ont été obtenus par potentiométrie.

The systematic study of nitroso-pyrimidines with substitution in the number 2, 4 or 6 positions allowed us to prepare 2-thio violuric acid. This compound offers three different acidities that can be assessed through pHmetry and ultraviolet and visible spectrophotometry. The poor stability of the solutions rules out the use of conductimetry.

The complex substances obtained with divalent ions are of the MA^+ *and* MA_2 *types. Their stability constants and the* CuA_2 *solubility product were determined through potentiometry.*

La préparation de l'acide thio-2 violurique, réalisée pour la première fois en 1864 par Baeyer [1], a été reprise par Icherwood [2], Lal et Dutt [3], puis étudiée systématiquement par Drozdov et Krylov [4].

Le mode de préparation le plus simple consiste en la nitrosation de l'acide thio-2 barbiturique par l'intermédiaire du mélange acide chlorhydrique-nitrite de sodium à température ordinaire. Nous obtenons dans ce cas un composé anhydre, de teinte jaune intense qui, une fois lavé à l'eau froide et à l'alcool, ne contient pratiquement aucune impureté.

Analyse de l'acide thio-2 violurique :

	C	H	N	O	S
Théorique	27,75	1,73	24,28	27,75	18,49
Expérimentée	27,94	1,75	24,37	27,48	18,57

La stabilité des solutions préparées avec de l'eau désionisée et bouillie, conservées à l'abri de l'air, est très mauvaise, nécessitant de nouvelles solutions à chaque expérience. Il est à remarquer que cette stabilité est toutefois supérieure à celle des solutions de l'acide thio-2 barbiturique.

TABLEAU I

I_{NaNO_3}	10^{-1}	2.10^{-1}	5.10^{-1}
pK_{M_1}	$3,95_3$	$3,87_5$	$3,79_2$
pK_{M_2}	$8,82_1$	$8,73_5$	$8,57_5$

L'acide thioviolurique, comme son homologue oxygéné, présente trois acidités séparées dont deux seulement apparaissent sur la courbe de neutralisation. Après étalonnage des électrodes, c'est-à-dire après avoir établi la correspondance entre le pH et le cologarithme de la concentration en ions H^+, les relations de conservation de masse et de neutralité électrique suffisent à l'obtention des deux premières constantes mixtes. Le tableau I donne les valeurs de ces constantes à diverses forces ioniques.

Du fait des teintes différentes des diverses espèces selon le pH, la spectrophotométrie ultraviolette et visible constitue une méthode de choix pour l'obtention des constantes.

Dans le domaine ultraviolet, nous avons fixé la concentration en acide (10^{-4} M/l) ainsi que la force ionique : 10^{-1} M/l pour les deux premières acidités – 1 M/l pour la troisième.

L'utilisation de solutions tampons (formiate $2{,}880_0 < pH < 4{,}58_7$ acétate $4{,}16_9 < pH < 5{,}60_0$) nous permet de suivre l'évolution des spectres en fonction du pH.

L'acide thioviolurique présente un maximum d'absorption à 263 nm, par contre l'ion thioviolurate absorbe à 340 nm. Il faut noter l'existence de deux points isobestiques à 236 et 316 nm.

TABLEAU II

pK_{M_1}	I = 0,1	Tampon acétate ou formiate	4,00
	I = 0,5	$NaNO_3$	3,79
pK_{M_2}	I = 0,1	Tampon tétraborate	8,75
pK_{M_3}	I = 1	$NaOH + NaClO_4$	13,30

Pour la seconde acidité, nous avons utilisé les tampons tétraborate-HCl et tétraborate-NaOH. Les spectres obtenus diffèrent assez peu des précédents malgré un léger déplacement des maximums.

La troisième acidité a été obtenue en milieu sodique, à force ionique maintenue constante par addition de perchlorate de sodium. Nous constatons une décoloration assez rapide des solutions en milieu très alcalin. Le maximum d'absorption, situé à 350 nm, a tendance à se déplacer vers de plus faibles longueurs d'onde.

Dans le domaine visible, en maintenant la force ionique constante ($NaNO_3$ 0,5 M) pour une concentration en acide égale à 5.10^{-3} M/l, nous avons suivi l'évolution des spectres ($3{,}101_1 < pH < 6{,}652_2$) lors de la neutralisation par la soude. Seul l'ion thioviolurate présente une absorption dont le maximum se situe à 570 nm.

Le tableau II résume les différentes valeurs obtenues.

Les sels alcalins de cet acide présentent une grande variété de couleurs, comme ceux de la majorité des nitroso-pyrimidines. La préparation des monothioviolurates de lithium, sodium, potassium et ammonium a été faite soit par neutralisation de l'acide par la base correspondante, soit par nitrosation de l'acide thio-2 barbiturique par le nitrite alcalin.

Les études thermogravimétriques et thermiques différentielles, le degré d'hydratation et la solubilité ont permis de mettre en évidence une analogie entre les sels de lithium et sodium d'une part, de potassium et d'ammonium d'autre part.

Le tableau III résume ces propriétés.

TABLEAU III

Cation	Rayon ionique	Couleur	Hydratation	Température de décomposition	Solubilité
Li^+	0,60	Rouge	1 et 2 H_2O	210	Très soluble
Na^+	0,95	Bleu	1	218	Très soluble
K^+	1,33	Vert	0	252	Faible
NH_4^+	1,48	Violet	0	278	Faible

Peu d'études ont été effectuées sur les propriétés complexantes de l'acide thio-2 violurique ou des dérivés homologues [(3), (5), (6)]. Nous avons étudié la complexation des ions Cu^{2+} par différentes techniques telles que la conductimétrie et la pHmétrie.

L'interaction des ions Cu^{2+} avec l'acide ou l'un de ses sels alcalins se traduit par l'apparition d'une teinte jaune plus ou moins prononcée selon le pH. La mesure de conductances met en évidence l'existence de deux complexes MA^+ et MA_2. La neutralisation par la soude, en milieu $NaNO_3$ 5.10^{-1} M, de différents mélanges acide-Cu^{2+} (rapports variant de 1 à 10; concentration en Cu^{2+} constante) montre une libération de plus en plus importante d'ions H^+ pour les rapports acide/Cu^{2+} croissants. Mais, indépendamment de ces rapports, la première inflexion coïncide avec la neutralisation de la première acidité de l'acide thio-2 violurique. La seconde inflexion, plus ou moins marquée, correspond à la neutralisation du complexe acide MA_2 qui devrait être formulé plus logiquement $M(AH_2)_2$.

Les valeurs trouvées sont :

$$CuA^+, \quad \beta_1 = 8.10^3; \qquad CuA_2, \quad \beta_2 = 10^7.$$

De plus, il apparaît que CuA_2 est peu soluble. L'analyse chimique, la thermogravimétrie et l'analyse thermique différentielle montrent qu'il s'agit du trihydrate $Cu(C_4H_2O_3SN_3)_2$, 3 H_2O. Il perd les 3 molécules d'eau vers 110°C et commence à se décomposer à 230°C. Nous avons déterminé, par pHmétrie, le produit de solubilité lors de l'addition d'acide nitrique, tenant compte du complexe CuA^+ :

$$6{,}3.10^{-11} < K_s < 6{,}7.10^{-11}.$$

(*) Séance du 14 mars 1977.

(1) BAEYER, *Liebigs. Ann. Chem.*, 130, 1864, p. 140.
(2) ICHERWOOD, *Beilsteins Handbuch d. Organchemie*, 4 Aufl, 24, 1936, p. 476.
(3) LAL et DUTT, *Proc. Nat. Inst. Sc. India*, 3, 1937, p. 377.
(4) DROZDOV et KRYLOV, *Khim i Khim Technol.*, 2, 1958, p. 342.
(5) CHAWLA et SINGH, *Mikrochim. Acta*, 1970, p. 332.
(6) SINGH, *J. Indian Chem. Soc.*, 36, 1959, p. 198.

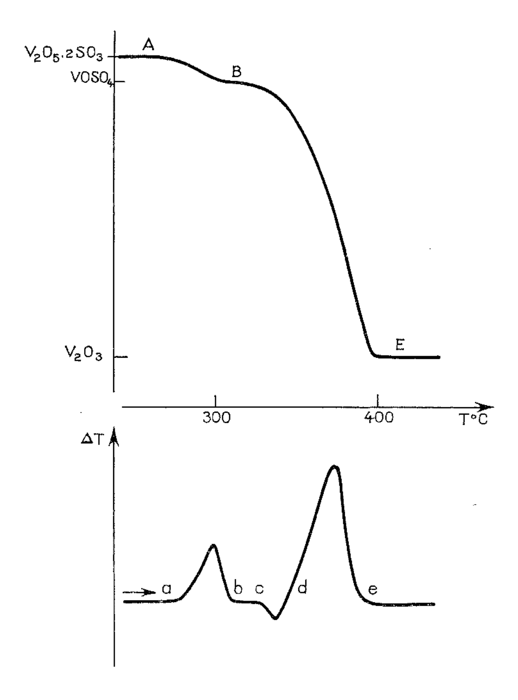
Laboratoire de Chimie analytique,
E.N.S.C.L.,
B.P. n° 40,
59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence d'une troisième forme du sulfate de vanadyle* γ $VOSO_4$. Note (*) de **Joseph Tudo** et **Gérard Laplace**, présentée par M. Georges Champetier.

La réduction de $V_2^VO_3 (SO_4)_2$ par l'hydrogène, le dioxyde de soufre ou le sulfure d'hydrogène, conduit à l'obtention d'une troisième forme du sulfate vanadyle γ $VOSO_4$.

Solid state reduction of $V_2^VO_3 (SO_4)_2$ *by hydrogen, sulfur dioxide or hydrogen sulfide yields a new third form of oxovanadium* IV *sulphate* γ $VOSO_4$.

Nos travaux sur le sulfate de vanadyle anhydre (1) ont permis de préciser son évolution thermique dans l'hydrogène, le dioxyde de soufre et le sulfure d'hydrogène. Le caractère réducteur de ces différents gaz, et le pouvoir oxydant du vanadium V permettent d'envisager des réactions plus faciles avec $V_2O_5.2\,SO_3$ ou $V_2O_3 (SO_4)_2$ déjà décrit (2).



La réduction de $V_2O_5.2\,SO_3$ par l'hydrogène est étudiée par TG et ATD simultanées, la figure représente les courbes enregistrées pour un chauffage de 60°C/h. Le résidu à 410°C correspond à la phase V_2O_3, l'oxyde stœchiométrique $VO_{1,50}$ n'étant obtenu que vers 750°C. L'analyse du composé prélevé au palier de masse B, à 310°C montre

qu'il s'agit d'un sel de vanadyle qui répond à la formule $VOSO_4$. Son spectre de diffraction X (tableau) est totalement différent de ceux des formes α et β $VOSO_4$ déjà signalées [(1), (3)].

Plusieurs observations viennent cependant confirmer l'existence de cette troisième forme γ $VOSO_4$:

– l'examen de son spectre infrarouge indique la présence des groupements $SO_4^{=}$ et VO^{++};

– stable en atmosphère sèche, elle se réhydrate à l'air, à 20°C, en $VOSO_4 . 3 H_2O$;

– elle donne lieu aux mêmes réactions chimiques que les formes α et β, en particulier lors de son évolution thermique dans différentes atmosphères telles que oxygène, hydrogène, dioxyde de soufre et sulfure d'hydrogène.

TABLEAU

Cliché de poudre de γ $VOSO_4$

d (Å)	I	*d* (Å)	I	*d* (Å)	I
10,1	f	3,59	F	2,570	f
6,75	f	3,30	F	2,533	f
6,59	TF	3,26	f	2,491	f
5,96	f	3,16	TF	2,379	f
5,09	f	3,10	f	2,354	f
4,73	f	3,06	f	1,871	f
4,36	F	2,996	f	1,730	f
4,19	mF	2,838	f	1,623	f
4,13	F	2,763	f	1,571	f
3,91	mF	2,704	f	1,468	f
3,64	f	2,616	f	1,404	f

La réduction de $V_2O_5 . 2 SO_3$ par le dioxyde de soufre ou par le sulfure d'hydrogène donne également, dans une première étape, cette troisième forme, respectivement à 300 et 220°C.

Ces résultats, joints aux travaux déjà publiés, permettent maintenant de préciser les méthodes d'obtention des trois formes de $VOSO_4$:

– la forme α $VOSO_4$, quadratique, est préparée par déshydratation lente de $VOSO_4 . H_2O$ à 250°C (1);

– la forme β $VOSO_4$, orthorhombique, résulte de la décomposition thermique dans l'oxygène de $V_2 (SO_4)_3$ (4). Nos travaux sur les sulfates de vanadium V montrent qu'elle apparaît également au cours de la réduction de $V_2O_5 . 2 SO_3 . 2 H_2O$ par le dioxyde de soufre (2). Elle est d'autre part obtenue par chauffage prolongé de V_2O_5 dans l'acide sulfurique concentré (3);

– le sulfate de vanadyle γ $VOSO_4$ n'est isolé, comme nous l'avons montré, que dans la réduction du sel anhydre $V_2O_5 . 2 SO_3$ ou $V_2O_3 (SO_4)_2$.

Les analogies existant entre les clichés de poudre de γ $VOSO_4$ et $V_2O_3 (SO_4)_2$ suggèrent des structures voisines pour ces deux sulfates. L'existence de $W_2O_3 (PO_4)_2$ (5) permettait d'envisager un isomorphisme avec $V_2O_3 (SO_4)_2$ et par là avec γ $VOSO_4$, comme celui qui existe entre les formes α ou β $VOSO_4$ et celles de $VOPO_4$. Cependant, les spectres X de $V_2O_3 (SO_4)_2$ et de γ $VOSO_4$ n'ont pu être indicés dans le système monoclinique, à l'aide de paramètres voisins de ceux de la maille de $W_2O_3 (PO_4)_2$.

Nos recherches sur le phosphate de vanadium V, $VOPO_4$, et sur d'autres composés du type $A_2O_3(BO_4)_2$ pourraient confirmer l'existence d'une troisième forme comparable à celle signalée, dans ce travail, pour $VOSO_4$.

(*) Séance du 7 mars 1977.

(1) J. TUDO, *Thèse*, Lille, 1964.
(2) G. LAPLACE, *Thèse*, Amiens, 1976.
(3) P. KIERKEGAARD, J. M. LONGO et B. O. MARINDER, *Acta Chem. Scand.*, 1965, 19, p. 763.
(4) N. STRUPLER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1827.
(5) P. KIERKEGAARD, *Acta Chem. Scand.*, 1960, 14, p. 657.

Institut universitaire
de Technologie d'Amiens
et Laboratoire de Chimie appliquée,
U.E.R. de Sciences exactes et naturelles,
33, *rue Saint-Leu,*
80039 *Amiens.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et identification d'un nouveau composé ternaire*, LiBeSb. Note (*) de **René Gérardin**, présentée par M. Paul Laffitte.

LiBeSb est préparé à l'état de poudre. Il cristallise dans une maille hexagonale avec les paramètres : $a = b = 4{,}152$ (3) Å; $c = 6{,}738$ (5) Å qui contient deux motifs formulaires.

LiBeSb *has been prepared as a powder. It crystallizes in an hexagonal cell with the parameters:* $a = b = 4.152$ (3) Å; $c = 6.738$ (5) Å *which contains* 2 *formular units.*

Trois phases ternaires LiBeX (X = N, P, As) ont déjà été étudiées. Brice et coll. ([1]) synthétisent le nitrure salin LiBeN. Aujourd'hui sa structure est encore inconnue. El Maslout et coll. ([2]) préparent LiBeP qui cristallise dans le système quadratique, groupe d'espace P 4/*n m m* (n° 129). Récemment, Tiburtius et Schuster ([3]) obtiennent LiBeAs à l'état monocristallin, de structure isotype à celle de LiBeP.

Le présent travail décrit la préparation d'une nouvelle phase ternaire LiBeSb qui cristallise avec une maille hexagonale.

PRÉPARATION. — Tous les produits sont manipulés et conservés à l'abri de l'air, dans une boîte à gants remplie d'argon sec et désoxygéné.

La phase ternaire est synthétisée à 520°C.

On peut théoriquement l'obtenir à partir des éléments dans leur état métallique, mais ce mode opératoire présente des difficultés :

— à 520°C, le lithium métallique, alors à l'état liquide avec une tension de vapeur de l'ordre de 10^{-2} Torr, manifeste une grande réactivité vis-à-vis de produits tels que : alumine, silice, « pyrex », ce qui limite leur emploi;

— d'autre part, l'antimoine métallique provoque des réactions de parois avec des creusets métalliques en fer, aciers inoxydables ou molybdène.

Pour atteindre la phase pure, nous partons des composés binaires Li_2Sb ([4]) ou Li_3Sb. Ces produits solides ont une pression de vapeur de lithium très faible. Préparés à l'état de poudre fine, ils sont mélangés aux éléments beryllium et antimoine dans des rapports choisis. Le mélange est comprimé à environ 8 kbar sous la forme d'un barreau qui est introduit dans un doigt de gant d'alumine. Les contacts entre mélange et paroi de creuset sont ainsi minimisés. Le doigt de gant est enfermé dans une ampoule de « pyrex » vidée à 10^{-5} Torr.

En moyenne, par diffraction des rayons X, on ne note plus d'avancement de la réaction après trois recuits de 3 jours à 520°C.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE LiBeSb. — La poudre, de couleur noire, est peu sensible à l'air atmosphérique. En ampoule scellée, sa thermolyse débute vers 700°C, elle est totale à 800°C. Elle s'hydrolyse lentement lors d'un lavage à l'eau de quelques heures, le diffractogramme du résidu révélant la présence des deux phases Sb et LiBeSb.

La solubilisation de la poudre est totale si elle est attaquée à froid puis à chaud par $H_2SO_4 \sim 20$ N.

DÉTERMINATION DE LA MAILLE CRISTALLINE DE LiBeSb. — Le diagramme de diffraction des rayons X obtenus sur poudre selon le montage Seemann-Bohlin s'indexe dans une maille hexagonale. Les valeurs des paramètres, affinées par une méthode de moindres carrés ([5]) à partir des distances interréticulaires lues sur les clichés (tableau), sont : $a = b = 4{,}152$ (3), $c = 6{,}738$ (5) Å, $c/a = 1{,}623$; $v = 100$ Å^3.

TABLEAU

Diagramme de diffraction de LiBeSb (rayons X)
FF, très forte; F, forte; m, moyenne; f, faible; ff, très faible.

h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I_{obs}	*h k l*	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I_{obs}
1 0 0.............	3,59	3,595	m	1 0 4.............	1,524	1,525	ff
0 0 2.............	3,37	3,369	F	2 0 3.............	1,404	1,404	f
1 0 1.............	3,17	3,172	FF	2 1 0.............	1,358	1,359	ff
1 0 2.............	2,459	2,458	m	2 1 1.............	1,332	1,332	f
1 1 0.............	2,077	2,076	F	1 1 4.............	1,308	1,308	f
1 0 3.............	1,905	1,905	m	1 0 5.............	1,261	1,262	f
2 0 0.............	1,797	1,798	f	2 1 2.............		1,260	
1 1 2.............	1,767	1,767	F	2 0 4.............	1,232	1,229	ff
2 0 1.............	1,738	1,737	m	3 0 0.............	1,199	1,197	f
0 0 4.............	1,685	1,684	f	2 1 3.............	1,164	1,163	f
2 0 2.............	1,586	1,586	f	3 0 2.............	1,131	1,129	f

Il existe une condition de présence sur les raies *h h l*, $l = 2n$ et les cinq groupes spatiaux : $P\,6_3\,mc$ (n° 186), $P\,6_3/mmc$ (n° 194), $P\,\bar{6}\,2\,c$ (n° 190), $P\,3\,1\,c$ (n° 159) et $P\,\bar{3}\,1\,c$ (n° 163), sont possibles.

La densité mesurée par pycnométrie à la décaline est de 4,32; on en déduit la présence de deux motifs formulaires LiBeSb par maille (densité calculée 4,573).

Une étude structurale en cours, faisant appel à la diffraction des neutrons, doit nous permettre de vérifier si LiBeSb est isotype de LiZnSb ([6]) qui cristallise dans le groupe $P\,6_3\,mc$.

(*) Séance du 14 mars 1977.

([1]) J. F. BRICE, J. P. MOTTE et R. STREIFF, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 910.
([2]) A. EL MASLOUT, J. P. MOTTE, A. COURTOIS et C. GLEITZER, *J. Sol. State Chem.*, 15, 1975, p. 213-217.
([3]) C. TIBURTIUS et H. U. SCHUSTER, *Z. Naturforsch.*, 32 *b*, 1977, p. 116-117.
([4]) R. GÉRARDIN et J. AUBRY, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1097.
([5]) A. COURTOIS et J. PROTAS, *Recueil de Programmes Cristallographiques* (*Publication interne au laboratoire de Minéralogie et Cristallographie*, Nancy, 1973).
([6]) G. SCHROEDER et H. U. SCHUSTER, *Z. Naturforsch*, 30 *b*, 1975, p. 978-979.

Laboratoire de Chimie du Solide associé au C.N.R.S. n° 158,
Service de Chimie minérale A,
Université de Nancy I,
C.O. n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système binaire* Pb $(PO_3)_2$-KPO_3. Note (*) de **Issoufou Mahama**, **Marguerite Brunel-Laügt** et **Marie-Thérèse Averbuch-Pouchot**, présentée par M. Louis Néel.

Le diagramme d'équilibre Pb $(PO_3)_2$-KPO_3 met en évidence l'existence d'un seul composé défini se présentant sous deux formes cristallines : un métaphosphate $PbK_2P_4O_{12}$ déjà connu et un polyphosphate $PbK_2(PO_3)_4$ orthorhombique de paramètres de maille :

$$a = 15{,}467 \text{ Å}, \quad b = 15{,}417 \text{ Å}, \quad c = 9{,}227 \text{ Å}.$$

Le groupe spatial est P *b c a*.

Phase equilibrium diagram Pb $(PO_3)_2$-KPO_3 *shows a single compound with two crystalline forms: the already known tetrametaphosphate* $PbK_2P_4O_{12}$, *an orthorhombic polyphosphate* $PbK_2(PO_3)_4$ *with a unit cell:*

$$a = 15.467 \text{ Å}, \quad b = 15.417 \text{ Å}, \quad c = 9.227 \text{ Å}.$$

Space group P *b c a*. *The preparation is described.*

Diagramme de phases du système Pb $(PO_3)_2$-KPO_3. — Ce diagramme d'équilibre a été déterminé par analyse thermique différentielle en montée de température. Les échantillons utilisés étaient des mélanges de polyphosphates de plomb et de potassium préalablement calcinés à 470°C pendant sept jours, et fréquemment homogénéisés par broyage au cours de ce recuit.

La figure donne une représentation graphique du diagramme de phase Pb $(PO_3)_2$-KPO_3. Elle est explicitée par les tableaux I et II.

Tableau I

Composition des zones numérotées de la figure

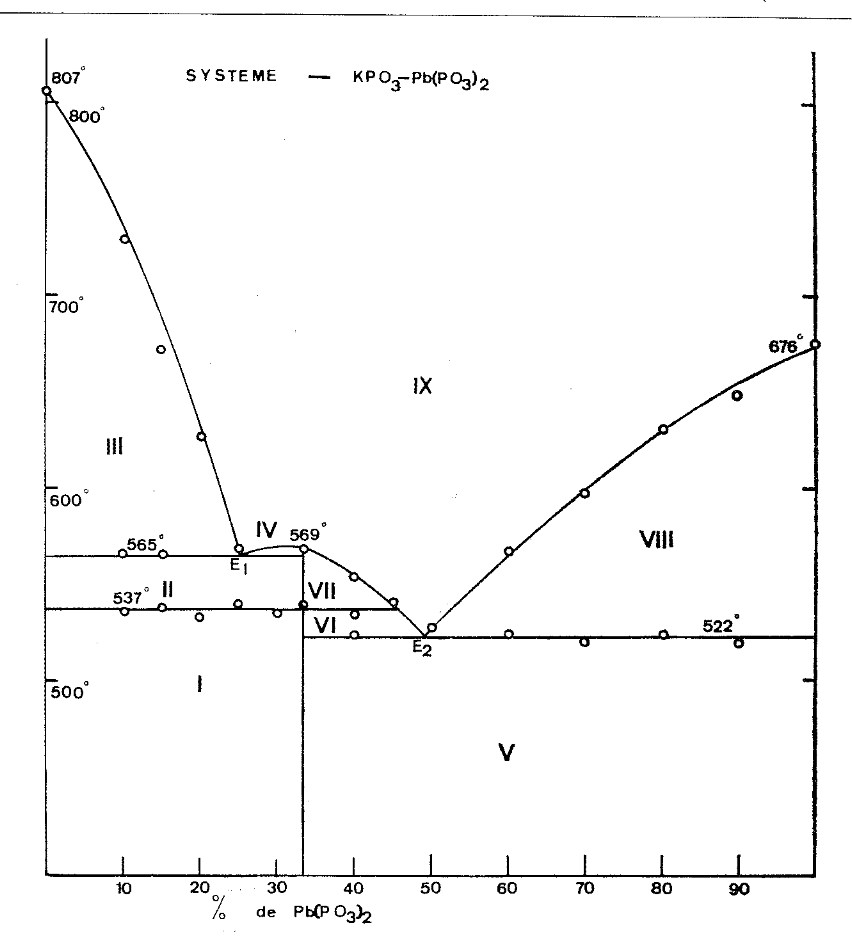
I	$KPO_3 + PbK_2P_4O_{12}$	VI	$PbK_2P_4O_{12}$ + liquide
II	$KPO_3 + PbK_2(PO_3)_4$	VII	$PbK_2(PO_3)_4$ + liquide
III	KPO_3 + liquide	VIII	Pb $(PO_3)_2$ + liquide
IV	$PbK_2(PO_3)_4$ + liquide	IX	liquide
V	$PbK_2P_4O_{12}$ + Pb $(PO_3)_2$		

Tableau II

Principales caractéristiques thermiques du diagramme d'équilibre du système KPO_3-Pb $(PO_3)_2$

Fusion de KPO_3	807°	Fusion de $PbK_2(PO_3)_4$	569°
Palier eutectique	565°	Palier eutectique	522°
Transition $PbK_2P_4O_{12} \rightarrow PbK_2(PO_3)_4$ ...	537°	Fusion de Pb $(PO_3)_2$	676°

On observe la présence d'un seul composé défini à 33,3 % de Pb $(PO_3)_2$. Ce composé se présente sous deux formes : la forme de basse température est un tétramétaphosphate $PbK_2P_4O_{12}$; la forme de haute température est un polyphosphate à longues chaînes $PbK_2(PO_3)_4$. La transition $PbK_2P_4O_{12} \rightarrow PbK_2(PO_3)_4$ a été observée à 537°C et est irréversible. $PbK_2(PO_3)_4$ fond de façon congruente à 569°C.



PRÉPARATION DE $PbK_2(PO_3)_4$. — 1. Le polyphosphate $PbK_2(PO_3)_4$ peut être obtenu sous forme de poudre microcristalline :

(*a*) par calcination de $PbK_2P_4O_{12}$ à 540°C environ;

(*b*) par synthèse directe suivant le schéma réactionnel :

$$PbCO_3 + K_2CO_3 + 4(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow PbK_2(PO_3)_4 + 2CO_2 + 8NH_3 + 6H_2O.$$

Le mélange initial de carbonates et de phosphate biammonique est porté à 350°C pendant quelques heures, homogénéisé par broyage, puis recuit à 500°C.

2. On peut préparer des monocristaux de $PbK_2(PO_3)_4$ en portant à 350°C un mélange d'oxyde de plomb PbO (1 g), de carbonate de potassium (3 g) et d'acide orthophosphorique à 85 % (6 cm^3).

Les cristaux obtenus sont des plaquettes rectangulaires épaisses, qui se fragmentent en fibres lorsqu'on tente de les broyer.

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE $PbK_2(PO_3)_4$. — La forme de basse température $PbK_2P_4O_{12}$ a été étudiée par Cavero-Ghersi et Durif ([1]). Elle est isotype du tétramétaphosphate de strontium-potassium $SrK_2P_4O_{12}$ qui cristallise dans le groupe quadratique I $\bar{4}$. La structure cristalline de ce dernier composé a été déterminée par Tordjman, Martin et Durif ([2]).

TABLEAU III

Dépouillement du diagramme de poudre de $PbK_2(PO_3)_4$

h k l	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}	*h k l*	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}
2 0 0	–	7,733	–	3 3 1	–	3,385	–
0 2 0	7,708	7,709	39	3 1 2	–	3,356	–
1 1 1	7,047	7,048	26	1 3 2	3,350	3,352	35
2 1 0	6,907	6,912	13	4 2 1 }	3,234	{ 3,237 }	23
0 2 1	5,906	5,916	58	2 4 1 }		{ 3,231 }	
2 1 1	–	5,532	–	3 2 2	–	3,140	–
1 2 1	5,519	5,525	19	2 3 2	3,139	3,138 }	2
2 2 0	–	5,459	–	4 3 0	3,090	3,090 }	
2 2 1	–	4,699	–	4 0 2 }	2,962	{ 2,964 }	1
0 0 2	4,614	4,614	6	1 1 3 }		{ 2,961 }	
1 0 2	4,419	4,421	16	0 4 2	–	2,958	–
3 1 1	4,319	4,320	13	4 3 1 }	2,929	{ 2,930 }	15
1 3 1	–	4,311	–	3 4 1 }		{ 2,928 }	
2 3 0	4,274	4,280 }	31	4 1 2	–	2,910	–
1 1 2	4,247	4,250 }		1 4 2	2,904	2,905	47
2 0 2	3,962	3,962	8	5 1 1	2,881	2,881 }	82
0 2 2	–	3,959	–	1 5 1	2,873	2,873 }	
3 2 1 }	3,885	{ 3,887 }	19	2 5 0	–	2,864	–
2 3 1 }		{ 3,883 }		3 3 2 }	2,857	{ 2,858 }	76
4 0 0	3,866	3,867	–	0 2 3 }		{ 2,857 }	
0 4 0 }		{ 3,854 }		2 1 3	–	2,810	–
2 1 2 }	3,846	{ 3,837 }	1 000	1 2 3	2,808	2,809	60
1 2 2 }		{ 3,835 }		4 2 2	–	2,766	–
4 1 0	3,750	3,751	3	2 4 2	2,764	2,763	3
0 4 1	3,552	3,557	129	5 2 1	2,742	2,741 }	15
2 2 2	3,522	3,524	15	2 5 1	2,736	2,735 }	
4 1 1	–	3,475	–	4 4 0	2,729	2,730	13
1 4 1	–	3,466	–	2 2 3	2,679	2,680	5
4 2 0 }	3,454	{ 3,456 }		4 4 1	2,618	2,617	2
2 4 0 }		{ 3,450 }	45	3 1 3	2,604	2,603	5
3 0 2	3,439	3,438 }	–	1 3 3	–	2,602	–

La forme de haute température a une maille orthorhombique de paramètres :

$$a = 15{,}467 \pm 0{,}001\ \text{Å}, \qquad b = 15{,}417 \pm 0{,}001\ \text{Å}, \qquad c = 9{,}227 \pm 0{,}001\ \text{Å}.$$

Les extinctions observées :

$$h k 0 \text{ existe pour } h = 2n,$$
$$h 0 l \text{ existe pour } l = 2n,$$
$$0 k l \text{ existe pour } k = 2n,$$

sont celles du groupe spatial P *b c a*.

La maille a pour volume 2 200 $Å^3$ et renferme 8 unités de formule. La densité calculée vaut $3{,}63 \pm 0{,}01$ g/cm^3.

Ces paramètres de maille, dont des valeurs approximatives avaient tout d'abord été mesurées sur chambre de Weissenberg, ont permis d'indexer le diagramme de poudre de $PbK_2(PO_3)_4$. Elles ont été affinées par la méthode des moindres carrés d'après des observations effectuées à l'aide d'une chambre à focalisation, à la longueur d'onde K_α du fer $\lambda = 1{,}937\,3$ Å. Le tableau III donne le dépouillement du diagramme de poudre. Les intensités observées sont proportionnelles aux hauteurs au-dessus du fond continu des pics observés sur un diffractogramme réalisé à la longueur d'onde K_α du cuivre sur « Philips Norelco ».

La structure cristalline de $PbK_2(PO_3)_4$ a été déterminée (3).

(*) Séance du 7 mars 1977.

(1) C. Cavero-Ghersi et A. Durif, *J. Appl. Cryst.*, 8, 1975, p. 562-564.
(2) I. Tordjman, C. Martin et A. Durif, *Bull. Soc. fr. Minér. Crist.*, 90, 1967, p. 293-298.
(3) M. Brunel-Laügt et J. C. Guitel, *Acta Cryst.* (à paraître).

Laboratoire de Cristallographie,
C.N.R.S. 166 *X*,
Centre de tri,
38042 *Grenoble Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation de dialkyl sulfures en catalyse par transfert de phase.* Note (*) de **Henri J.-M. Dou**, **Hossein Komeili-Zadeh** et **Michel Crozet**, présentée par M. Georges Champetier.

L'utilisation en catalyse par transfert de phase de divers agents oxydants, dans le but de préparer à partir de sulfures, des sulfoxydes ou des sulfones n'a pas été satisfaisant. Dans ce cas cette méthode demeure très inférieure aux réactions classiques utilisant l'eau oxygénée et l'acide acétique. Dans le cas du dibenzyl sulfure, l'oxydation s'effectue préférentiellement sur les groupements méthylène.

In a series of reactions we have tried to apply the technique of phase transfer catalysis to the oxidation of dibenzyl sulfide, dibenzyl sulfoxide and dioctyl sulfide, using different oxidizing agents and quaternary ammonium salts as catalysts. The results obtained show that phase transfer catalysis does not seem to be applicable to the above-mentioned oxidations.

Divers réactifs ont été utilisés en catalyse par transfert de phase pour réaliser l'oxydation de fonction alcools 1, 3, amines 1, 2, 3, doubles liaisons [(1), (2)]. Cependant, l'application de cette méthode aux dialkyl sulfures n'a pas fait l'objet de recherches particulières. Notre laboratoire étant particulièrement intéressé par la synthèse de thio-éthers hétérocycliques et par leur transformation ultérieure en agents catalyseurs (4), ou en sulfoxydes (5), nous rapportons ici les résultats préliminaires que nous avons obtenus.

Afin de déterminer les potentialités de la méthode, nous avons choisi pour modèle deux composés présentant des caractéristiques différentes : le dibenzyl sulfure, le dioctyl sulfure. Sur ces deux substrats, l'oxydation sera réalisée en catalyse par transfert de phase ainsi que de manière classique (eau oxygénée-acide acétique). En outre dans le cas du dibenzyl sulfure, nous avons aussi oxydé le dibenzyl sulfoxyde pour posséder une donnée supplémentaire sur le mécanisme réactionnel de cette oxydation.

OXYDATION DU DIBENZYL SULFURE. — Les résultats expérimentaux obtenus sont indiqués dans le tableau I. On constate ainsi que nous n'obtenons pas le sulfoxyde ou la sulfone attendus, ceci est un comportement différent (6) par rapport aux résultats obtenus avec les méthodes classiques d'oxydation [(7), (8)]. En outre, dans le cas du permanganate de potassium, on constate que le composé majeur est le thioester de l'acide benzoïque avec le benzylmercaptan. Dans ce dernier cas, une importante quantité de substrat disparaît du milieu organique en fin de réaction, ce qui indique la formation d'acides (solubilisés en milieu basique ou aqueux) par coupure de la liaison $-C-S-$ ou par hydrolyse de l'ester formé. D'autre part, la quantité de permanganate de potassium mise en jeu ne semble pas être en cause, puisque dans le cas ou la concentration en permanganate de potassium est très proche de celle du substrat, celui-ci n'est que peu attaqué par l'oxydant.

OXYDATION DU DIBENZYL SULFOXYDE. — Les résultats sont rassemblés dans le tableau II. On constate aussi dans cette réaction une disparition importante du substrat de départ (dans la phase organique). La formation de la sulfone se fait avec un faible rendement. Ce dernier fait indique que dans le cas de l'oxydation du dibenzyl sulfure, l'oxydation des hydrogènes en position α de l'atome de soufre s'effectueraient avant l'oxydation de cet atome, puisque nous n'avons pas détecté la présence de sulfone dans le milieu réactionnel.

TABLEAU I. — *Oxydation du dibenzyl sulfure*

Agent oxydant	Solvant	T (°C) et temps de réaction	Catalyseur	Substrat	Produits obtenus
Oxygène	50 cm³ NaOH 10 % CH_2Cl_2 200 cm³	3 h à 25	0,001 M 0,3 g	0,023 M 4,9 g	Thioether 5 g
Oxygène	*Idem*	*Idem*	Sans	*Idem*	Thioether 5 g
NaOCl 30 cm³ 40° Cl	50 cm³ benzène 50 cm³ cyclohexane	3 h à 80	0,004 M 1,28 g	0,05 M 10,7 g	Thioether 6,5 g Sulfoxyde rendement 3,2 %
$NaIO_4$ 0,1 M 21,4 g	100 cm³ cyclohexane	3 h à 25	*Idem*	0,1 M 21,4 g	Thioether 21 g Sulfoxyde traces
$KMnO_4$ 0,028 M 4,51 g	100 cm³ benzène 100 cm³ eau	2 h à 80	0,002 M 0,6 g	0,023 M 4,9 g	Ester rendement 10 % Sulfone rendement 1 % Thioether 1,5 g
$KMnO_4$ 0,1 M 15,8 g	*Idem*	*Idem*	0,004 M 1,28 g	0,028 M 5,9 g	Ester rendement 23 % Thioether 0,17 g
$KMnO_4$ 0,1 M 15,8 g	*Idem*	*Idem*	Sans	*Idem*	Thioether 5 g

TABLEAU II. — *Oxydation du dibenzyl sulfoxyde*

Agent oxydant	Solvant	T (°C) et temps de réaction	Catalyseur	Substrat	Produits obtenus
Oxygène	200 cm³ CH_2Cl_2 50 cm³ NaOH 10 %	3 h à 25	Sans	0,025 M 5,75 g	Sulfoxyde 5 g
Oxygène	*Idem*	*Idem*	0,001 M	0,012 M 2,76 g	Sulfoxyde 2,70 g
$NaIO_4$ 0,05 M 10,7 g	100 cm³ CH_2Cl_2 50 cm³ eau	*Idem*	0,004 M 1,28 g	0,025 M 5,75 g	Sulfoxyde 5 g
$KMnO_4$ 0,1 M 15,8 g	100 cm³ benzène 100 cm³ eau	2 h à 80	0,004 M 1,28 g	0,05 M 11,5 g	Sulfone 2 g rendement 16 %
$KMnO_4$ 0,05 M 7,9 g	*Idem*	*Idem*	Sans	0,025 M 5,75 g	Sulfone 3,5 g rendement 57 %
ClONa 30 cm³ 40° Cl	50 cm³ benzène 50 cm³ cyclohexane	*Idem*	Sans	*Idem*	Sulfoxyde 5 g
ClONa 30 cm³ 40° Cl	*Idem*	*Idem*	0,004 M 1,28 g	*Idem*	Sulfoxyde 5 g

OXYDATION DU DIOCTYL SULFURE. — Dans des conditions d'oxydation analogues à celles utilisées dans le cas du dibenzyl sulfure (permanganate de potassium et catalyseur) le dioctyl sulfure n'est pas oxydé. En outre, la quantité de substrat de départ est conservée en fin de réaction (dans la phase organique).

DISCUSSION. — Les résultats précédents indiquent que l'utilisation d'agents oxydants en catalyse par transfert de phase pour réaliser l'oxydation au niveau de l'atome de soufre de thioéthers n'est pas indiquée.

Lorsque le permanganate de potassium est utilisé, il est probable que l'oxydation procède par un des hydrogènes du groupe méthylène, puis par oxydation du soufre et rupture de la liaison $-C-S-$ avec formation d'acides benzoïque et sulfoniques. Ces résultats seraient à rapprocher de ceux de Bordwell (9) qui obtient à partir du méthyl, *p*-tolyl sulfure l'acide *p*-méthylsulfonylbenzoïque avec un rendement de 62 %, par oxydation avec du permanganate de potassium (0,145 mole de substrat, 0,632 mole d'agent oxydant, 10 % NaOH, 2 h à 100°).

Dans le cas du dibenzyl sulfoxyde, les résultats obtenus laissent penser que l'oxydation procède ici par l'atome de soufre, pour continuer ensuite au niveau des groupements méthyléniques.

Afin de déterminer si un mécanisme possible de réaction ne serait pas une attaque par l'oxygène sur le carbanion formé par arrachement d'un proton du sulfure benzylique en milieu basique [(10), (11), (15)] :

$$\mathbf{1}\quad C_6H_5-CH^--S-CH_2-C_6H_5+O_2 \rightarrow C_6H_5-CH^\bullet-S-CH_2-C_6H_5+O_2^{\bullet -},$$

nous avons étudié l'action de l'oxygène dans différentes conditions (*voir* tableaux I et II). D'autre part, la mobilité des hydrogènes benzyliques a été étudiée en catalyse par transfert de phase par échange hydrogène deutérium, suivant une méthode déjà décrite (12). Dans tous les cas aucun échange n'a été constaté. Enfin, l'alkylation en catalyse par transfert de phase du sulfure benzylique ou du sulfoxyde a conduit à des résultats négatifs. Le mécanisme précédent est donc à rejeter. Dans le cas du dioctyl sulfure, le fait de ne pas obtenir d'oxydation met en évidence la différence de comportement entre les groupements méthylène adjacents aux atomes de soufre, et souligne le fait que cette méthode ne peut pas être employée dans ce cas.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES. — *Dibenzyl sulfure* (13) : 24,8 g (0,2 mole) de benzylmercaptan sont mis en solution dans 100 cm³ de benzène. On ajoute 2 % par mole de substrat de bromure de tétrabutylammonium (1,28 g), 50 cm³ de soude à 50 % en poids d'eau, et 25,3 g de chlorure de benzyle (0,2 mole). Le mélange est agité pendant 2 h à 35°. Le rendement en dibenzyl sulfure est quantitatif. F 46°C.

Dioctyl sulfure (13) : 14,6 g (0,1 mole) d'octylmercaptan et 14,8 g de chlorure d'octyle (0,1 mole) sont traités comme précédemment avec 4 % en mole par rapport au substrat du même catalyseur (0,5 g). Le rendement en dioctyl sulfure est voisin de 97 %. F 73-74°C.

Thioester de l'acide benzoïque : 8,8 g (0,08 mole) de benzylmercaptan sont dissous dans 75 cm³ d'une solution de soude à 10 %. On ajoute ensuite 11 g (0,08 mole) de chlorure de benzoyle et on agite vigoureusement pendant 30 mn. En fin de réaction le solide obtenu est filtré, lavé et séché. F 35°C.

Dibenzylsulfone ([14]) : 0,01 mole (2,3 g) de dibenzyl sulfoxyde, 50 cm^3 d'eau oxygénée (110 v) et 50 cm^3 d'acide acétique sont chauffés à reflux pendant 2 h. En fin de réaction et après refroidissement 2 g d'un solide blanc se séparent. Le spectre de RMN montre que nous sommes en présence de dibenzylsulfone. F 161°.

Dioctyl sulfone : 0,025 de substrat (6,5 g), 80 cm^3 d'eau oxygénée (110 v) et 60 cm^3 d'acide acétique sont chauffés à reflux pendant 2 h. Après réaction on laisse refroidir, un solide blanc précipite. On le filtre et on obtient 7 g d'un solide blanc dont le déplacement chimique en RMN des protons adjacents à l'atome de soufre (comparé au substrat) ainsi que l'analyse chimique, indique que ce composé est la dioctyl sulfone. F 84°.

(*) Séance du 7 mars 1977.

(1) J. Dockx, *Synthesis*, 1973, p. 441.
(2) M. Makosza, *Modern Synthetic Methods* (*Conference Paper of International Worshop on Modern Synthetic Methods*), R. Scheffold, éd., 1976.
(3) G. A. Lee et H. H. Freedman, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 1644.
(4) J. Metzger, Brevet Français n° 7.328.538, 1973.
(5) T. E. Jackson, U.S. 3.388.870, 1975, C.A. 11383 *w*, 83, 1975.
(6) J. K. Fincke, Monsanto Chem. Co, U.S. 2.470.077, 1949, C.A. 43, 5801.
(7) F. Arndt et N. Bekir, *Chem. Ber.*, 1930, p. 2393.
(8) W. S. Gump et J. C. Vitucci, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1945, p. 238.
(9) F. G. Bordwell et Gl. D. Cooper, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, p. 1058.
(10) T. J. Wallace, H. Poliner, F. A. Baron et A. Schriesheim, *J. Org. Chem.*, 1965, p. 3147.
(11) A. Ballatore, *Thèse Science*, Marseille, 1976, p. 47.
(12) W. J. Spillane, H. J.-M. Dou et J. Metzger, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 2272.
(13) A. W. Herriott et D. Picker, *Synthesis*, 1975, p. 447.
(14) A. Schöberl et A. Wagner, *Methoden der Organischen Chemie*, Houben-Weyl, 4e éd., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, p. 211.
(15) M. Crozet, Travaux non publiés : le dibenzyl sulfure en présence du sel de sodium du benzylmercaptan et de HMPT non dégazé, conduit à la formation de l'ester $C_6H_5-C(=O)-S-CH_2-C_6H_5$.

Laboratoire
de Chimie organique A, et B,
Centre de Saint-Jérôme,
13397 *Marseille Cedex* 4.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition thiophile radicalaire sur le thiocarbonyle : cyclisation de radicaux γ-thiocarbonylés*. Note (*) de **Guy Levesque**, **Ahmed Mahjoub** et **André Thuillier**, présentée par M. Georges Champetier.

Lors de l'addition radicalaire de thiols sur des composés thiocarbonylés γ-insaturés (thiocétone, dithioester, trithiocarbonate, xanthate, thioamide ou dithiocarbamate) on observe une cyclisation mettant en jeu le thiocarbonyle sauf dans le cas des dérivés azotés. La cyclisation est due à l'addition thiophile des radicaux libres formés intermédiairement en γ du thiocarbonyle.

The radical addition of a thiol on a γ-unsaturated thioketo compound (thioketone, dithioester, trithiocarbonate, xanthate) leads to a γ-thioketo radical which undergoes a ring closure by an intramolecular radical thiophilic addition on the thiocarbonyl group; the cyclization does not occur when the thiocarbonyl is part of a thioamide group (thioamide, dithiocarbamic ester).

Des additions thiophiles sur le thiocarbonyle — c'est-à-dire comportant la fixation du radical hydrocarboné sur le soufre — sont connues dans les réactions d'addition des organométalliques sur les thiocétones [(1), (2)] et les dithioesters (3). Quelques exemples d'addition thiophile de radicaux libres sur la thiobenzophénone ont été mis en évidence

Addition radicalaire de thiols
sur les composés insaturés γ-thiocarbonylés.

soit par décomposition de dérivés azoïques (4), soit par photochimie en présence de styrène (5). Nous avons pu montrer que l'addition radicalaire des dithioacides aux alcènes styréniques comporte la cyclisation thiophile de radicaux γ-thiocarbonylés avec formation d'hétérocycles à cinq chaînons (6).

Nous présentons dans cette Note les résultats obtenus lorsqu'on fait apparaître un radical libre en γ (ou δ) d'un thiocarbonyle appartenant à diverses fonctions thiocarbonylées : thiocétone, dithioester, trithiocarbonate, xanthate, thioamide et dithiocarbamate. Pour cela, nous avons provoqué l'addition de thiols sur des composés éthyléniques γ-thiocarbonylés **1**.

La figure indique que la réaction d'addition du thiol sur un produit **1** peut conduire *via* le radical γ-thiocarbonylé **2** soit à l'hétérocycle **4**, soit au dérivé thiocarbonylé **5** si le transfert de chaîne est la réaction la plus rapide du radical intermédiaire **2**.

TABLEAU

Résultats des réactions d'addition des thiols sur les composés insaturés γ-thiocarbonylés

Composé insaturé 1			Thiol RSH	Produit obtenu [rendements ([c])]	
Fonction	X —	— Y —	nature de R	4	5
a. Thiocétone	*t*-Bu	CH_2	CH_3CO	**4** *ax* : 95 %	–
b. Dithioester ([b])	*i*-Pr	S	CH_3CO	**4** *bx* : 80 %	–
			C_6H_5	**4** *by* : 65 %	
c. Dithioester	CH_3S	CH_2	CH_3CO	**4** *cx* : 90 %	–
d. Dithioester ([a])	*i*-Pr	SCH_2	CH_3CO	**4** *dx* : 40 %	–
e. Trithiocarbonate	CH_3S	S	CH_3CO	**4** *ex* : 100 %	–
			C_6H_5	**4** *ey* : 98 %	
f. Xanthate	CH_3S	O	CH_3CO	**4** *fx* : 40 %	–
g. Thioamide	$(CH_3)_2N$	CH_2	CH_3CO	–	**5** *gx* : 90 %
h. Dithiocarbamate	$(CH_3)_2N$	S	CH_3CO	–	**5** *hx* : 35 %

([a]) Radical en δ du thiocarbonyle.
([b]) Il s'agit en fait du dithio isobutyrate de méthallyle.
([c]) Le reste du mélange réactionnel est formé presque uniquement des réactifs initiaux.

Nous avons constaté pour toutes les fonctions non azotées (tableau) que la cyclisation a lieu à l'exclusion du transfert; cette addition constitue une voie d'accès à divers hétérocycles sulfurés. Par contre pour les deux fonctions azotées étudiées il semble que l'existence de la mésomérie du groupe thioamide dissimule le thiocarbonyle vis-à-vis de la cyclisation radicalaire. Il en est de même lors de l'addition des magnésiens sur les thioamides, où seule l'addition carbophile a été observée ([7]).

Le tableau rassemble les indications sur les différents cas étudiés et les rendements observés au bout de 15 h dans les conditions suivantes : reflux de 10 mmoles de **1** avec 12 mmoles de thiol dans 20 ml de benzène contenant 1,5 mmole d'azo-*bis*-isobutyronitrile; après évaporation du solvant, le résidu est analysé par chromatographie et le rendement indiqué est celui déduit de l'étude du produit brut. Les composés insaturés **1** ont été synthétisés selon des méthodes classiques; des échantillons analytiques des dérivés **4** ou **5** ont été obtenus par chromatographie en phase vapeur sur silicones ou liquide sur silice; ils ont été caractérisés par infrarouge, résonance magnétique nucléaire, spectrométrie de masse et analyse à ± 0,3 %; nous donnons ci-dessous les indications concernant les spectres de RMN pour chacun d'eux (solvant CCl_4, δ/TMS, nombre de protons entre parenthèses).

4 *ax* : acétylthiométhyl-2, *t*-butyl-5 thiacyclopentane, 0,91 s et 0,95 s (9); 2,31 s (3); 1,1 à 2,1 massif (4); 2,8 à 3,7 massif (4).

4 *bx* : isopropyl-2 acétylthiométhyl-4 méthyl-4 dithiolanne-1.3, (dans C_6D_6) 0,95 d et 0,96 d (6); 1,40 s et 1,45 s (3); 1,95 s et 1,96 s (3) 2,0 m (1); 2,68 et 2,71 m (2); 3,48 m (2); 4,38 d et 4,51 d (1).

4 *by* : isopropyl-2 phénylthiométhyl-4 méthyl-4 dithiolanne-1.3, 0,98 d (6); 1,54 s (3); 2,0 m (1); 3,03 m (2) avec J_{gem} = 12 Hz; 3,45 m (2) avec J_{gem} = 13 Hz; 4,37 d et 4,49 d (1); 7,35 m (5).

4 *cx* : acétylthiométhyl-2 méthylthio-5 thiacyclopentane, 2,13 s et 2,15 s (3); 2,34 s (3); 2,2 m (4); 3,15 m (2) 3,6 m (1); 4,55 m (1).

4 *dx* : isopropyl-2 acétylthiométhyl-4 dithianne-1.3, 1,05 d (6); 2,0 m (1); multiplets 2,5-4 (7); 4,06 d (1).

4 *ex* : méthylthio-2 acétylthiométhyl-4 dithiolanne-1.3, 2,17 s et 2,21 s (3); 2,33 s (3); 3-4,2 mm (5); 5,56 s et 5,59 s (1).

4 *ey* : méthylthio-2 phénylthiométhyl-4 dithiolanne-1.3, 2,10 s et 2,15 s (3); 3 à 4,3 mm (5), 5,50 s et 5,52 s (1); 7,3 m (5).

4 *fx* : méthylthio-2 acétylthiométhyl-4 oxathiolanne-1.3, 2,17 s (3); 2,34 s (3); 2,5-4,8 mm (5); 6,22 s et 6,33 s (1) :

5 *gx* : N, N-diméthyl acétylthio-5 pentanethioamide, 1,75 m (4); 2,28 s (3); 2,8 m (4); 3,30 s et 3,40 s (6).

5 *hx* : N, N-diméthyl dithiocarbamate d'acétylthio-3 propyle, 1,9 m (2); 2,28 s (3); 2,97 t (2); 3,30 t (2); 3,47 s (6).

Tous les composés cycliques existent sous deux formes isomères presentes en quantités à peu près égales et inséparables en CPV sur les colonnes employées.

(*) Séance du 7 mars 1977.

(1) P. Beak et J. W. Worley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 4142 et 94, 1972, p. 597; P. Beak, Y. Yamamoto et C. J. Upton, *J. Org. Chem.*, 40, 1975, p. 3052.

(2) M. Dagonneau et J. Vialle, *Tetrahedron*, 30, 1974, p. 3119.

(3) L. Léger et M. Saquet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 657; L. Léger, M. Saquet, A. Thuillier et S. Julia, *J. Organomet. Chem.*, 96, 1975, p. 313.

(4) G. Tsuchihashi, M. Yamançhi et A. Ohno, *Bull. Soc. chim. Jap.*, 43, 1970, p. 968.

(5) A. Ohno, Y. Ohnishi, M. Fukyama et G. Tsuchihashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 7038.

(6) G. Levesque, G. Tabak, F. Outurquin et J. C. Gressier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 1156.

(7) H. Wuyts et A. Lacourt, *Bull. Soc. chim. B.*, 45, 1946, p. 445.

E.R.A. 391,
Département de Chimie,
Université,
14032 *Caen Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude sur l'origine des stabilisations hyperconjugatives d'un méthyle adjacent à une double liaison.* Note (*) de **Patrick Decock**, **Bernard Vidal** et **Gérard Lamaty**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous étudions le modèle qui tente de décrire sur une base hyperconjugative la stabilisation du conformère éclipsé de l'éthanal, du nitrosométhane et du propène.

We study the hyperconjugative pattern which tries to justify the rotational barrier in ethanal, nitrosomethane and propene.

Dans une étude sur la conformation préférentielle des composés carbonylés, Geneste et Lamaty ont précédemment montré [(1), (2)] que l'éclipse du groupement C=O par un hydrogène ou un radical alcoyle n'est pas stabilisante par elle-même. La stabilisation de la conformation I (*fig.* 1) aurait pour origine les hydrogènes décalés situés en α. Ces hydrogènes occupent une position favorable pour un recouvrement des orbitales σ des liaisons C—H, agissant comme une orbitale pseudo π, et de l'orbitale π (hyperconjugaison). Hehre et Salem (3) [*voir* aussi (4)] ont proposé une interprétation qui fait aussi intervenir l'hyperconjugaison et rend compte qualitativement des phénomènes. Dans un travail récent Hehre et coll. (5) ont étudié l'influence globale de la polarité des doubles liaisons sur les barrières de rotation des méthyles en α. Notre travail a un but différent. Nous déterminons, pour divers produits dont les barrières ont le même ordre de grandeur, si dans chaque cas ce sont les mêmes facteurs électroniques qui induisent la stabilisation.

Les hypothèses hyperconjugatives se placent dans le cadre des théories approchées de la liaison, où il est possible d'isoler un ensemble π (6). Une telle description rend compte globalement d'une somme d'interactions, dont rien ne prouve que, d'un corps à un autre, les grandeurs relatives soient analogues. Afin d'en observer les variations nous comparons les résultats obtenus par le calcul pour l'acétaldéhyde, le nitrosométhane et le propène. La structure de ces trois corps est du même type et leurs barrières de rotation très proches.

Nous avons employé une méthode SCF-*ab initio* en utilisant une base minimale avec pour exposants de Slater ceux proposés par Pople (8). Le programme général (Atmol 2) a été mis au point par le Laboratoire « Atlas » (Chilton, Didcot, G.B.).

Afin de mieux représenter l'hypothèse hyperconjugative nous avons procédé aussi, dans la mesure des possibilités de paramétrisation, dans un cadre LCAO simple [LCAO-HMW (6)] qui permet une meilleure visualisation, et n'introduit pas dans le calcul des raffinements qui dépassent la description schématique employée. La figure 1 illustre le modèle. Les orbitales atomiques p_z (perpendiculaires au plan de la molécule) des atomes O, C et C′ ainsi que l'orbitale de symétrie N $(h_1 - h_2)$, des atomes H_1 et H_2, appartiennent à la même classe A″ de C_s. Il est donc possible d'établir une combinaison où n'entrent que ces orbitales. Les intégrales nécessaires à un tel programme sont calculées par un processus empirique à partir des grandeurs spectroscopiques relatives aux fonctions CO et CC et à partir de deux atomes en interaction pour ce qui est des hydrogènes.

Les paramètres géométriques de l'éthanal sont ceux déterminés expérimentalement par Kilb (9); pour le nitrosométhane nous avons utilisé les travaux de Coffey et coll. (10) et pour le propène ceux de Lide (11).

La différence énergétique entre les systèmes pseudo π des deux structures de l'éthanal conduit à la stabilisation orbitalaire suivante :

$$\text{structure II} - \text{structure I} = 1{,}23 \text{ kcal/mole.}$$

La conformation éclipsée possède le système pseudo π le plus stabilisant.

L'hypothèse hyperconjugative suppose que seul le système pseudo π apporte la stabilisation, l'intervention du système σ devant être négligeable. Le résultat ci-dessus va dans ce sens. Toutefois l'influence σ existe, puisque la seule stabilisation par potentiels d'interaction stérique entre atomes « non liés », à l'exclusion des interactions des atomes d'hydrogène 1 et 2 avec l'oxygène, qui sont comprises dans le système pseudo π, est de 0,2 kcal/mole. Donc, plutôt que de considérer le bon accord quantitatif du résultat avec la valeur expérimentale de 1,16 kcal/mole ([12]), il convient d'y voir une description qualitative satisfaisante de la réalité, dans la mesure où il repose essentiellement sur une paramétrisation.

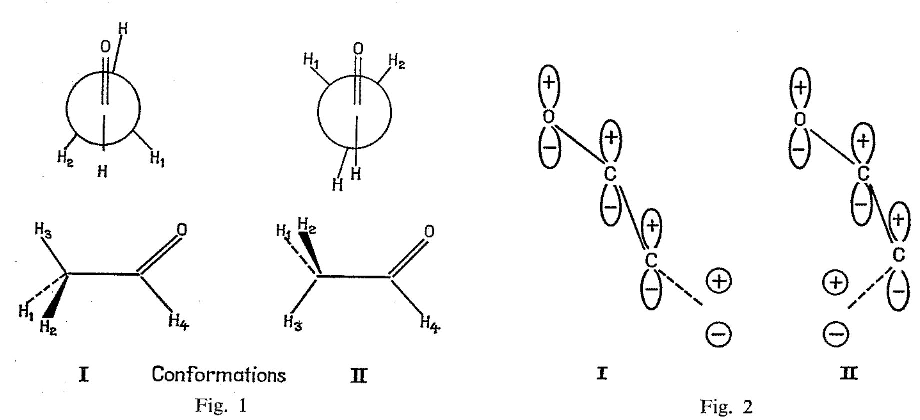


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Conformations préférentielles de l'éthanal.

Fig. 2. — Système pseudo π de l'éthanal (symétrie A″)

La méthode SCF-*ab initio* indique une stabilisation du conformère I de 1,3 kcal/mole par rapport au conformère II. Les valeurs ε_i des niveaux pseudo π (deux orbitales de symétrie A″) participent pour 1,93 kcal/mole à cette stabilisation, celles des niveaux σ, regroupant aussi les orbitales non liantes, (soit 10 orbitales de symétrie A′) participent pour 0,69 kcal/mole. Le changement de stabilité des orbitales a'' dans les deux conformères provient de la participation différente des hydrogènes 1 et 2 au système π du carbonyle, comme l'un d'entre nous l'avait proposé [(1), (2)]. L'énergie électronique restante porte la différence totale à 7,23 kcal/mole en faveur du conformère I. Cependant une partie de la stabilisation est éliminée par l'énergie de répulsion des charges nucléaires qui est plus élevée pour le premier isomère de 5,87 kcal/mole.

Le nitrosométhane est isoélectronique de l'éthanal. Il a une stabilisation du même ordre de grandeur en faveur du conformère I : 1,137 kcal/mole ([10]). Le propène a une barrière un peu plus élevée : 1,98 kcal/mole ([13]). Ces valeurs ne devraient laisser supposer que de faibles changements quant à l'origine de la stabilisation. Ce n'est pas le cas.

L'abaissement énergétique des niveaux ε_i, pour une double occupation électronique, du nitrosométhane ne provoque plus qu'une stabilisation du conformère I de

+0,20 kcal/mole. Cette différence provient de ce que, au lieu d'agir dans le même sens que précédemment, les niveaux ε_i du système π ont une influence légèrement déstabilisante de $-0,59$ kcal/mole. Les niveaux du système σ ont une contribution allant dans le même sens et du même ordre de grandeur que pour l'acétaldéhyde : 0,79 kcal/mole. L'énergie électronique restant apporte $+14,44$ kcal/mole en faveur du conformère I. La déstabilisation par répulsion nucléaire de ce même conformère est de $-13,51$ kcal/mole. Ceci conduit à une déstabilisation totale de 1,13 kcal/mole en bon accord avec le résultat expérimental. La quasi-totalité de la stabilisation semble prendre son origine dans l'importance relative des différences des facteurs électroniques autres que ceux inclus dans les ε_i par rapport aux différences des répulsions nucléaires.

La comparaison des résultats précédents avec les calculs que nous avons faits pour le propène montre que dans ce dernier cas la stabilisation du conformère I, par rapport au conformère II, peut être décrite par un schéma énergétique encore différent : 2,20 kcal/mole pour les ε_i de type π et 6,21 pour ceux de type σ. La stabilisation polyélectronique est légèrement négative : $-0,30$ kcal/mole, et les répulsions nucléaires interviennent pour $-6,51$ kcal/mole ce qui conduit à une barrière calculée de 1,60 kcal/mole. On notera l'importance de la stabilisation orbitalaire.

Afin d'avoir une représentation plus imagée de l'hypothèse hyperconjugative, nous avons, comme pour l'acétaldéhyde, fait un calcul portant sur la description simplifiée qui dépend de la symétrie globale de la molécule. Il conduit à une stabilisation du conformère I de 3,4 kcal/mole, plus élevée que la valeur expérimentale, mais dans le même sens, Compte tenu de la rusticité de la méthode le résultat pourrait paraître probant. Il convient cependant d'être prudent car ce résultat devrait être plus proche du résultat expérimental que dans le cas de l'acétaldéhyde car le propène nécessite une moins grande diversité de paramétrisations. La barrière obtenue par cette méthode simple l'a été en supposant, comme pour l'acétaldéhyde, une interaction, du fait de la symétrie globale de la molécule, des hydrogènes jumeaux avec le seul système π. Or ces hydrogènes, comme le montre la forme analytique des orbitales obtenues par SCF, participent aussi aux autres orbitales moléculaires assimilées au système σ. La description simplifiée fait abstraction en effet des symétries locales.

Puisque les hydrogènes jumeaux sont à l'origine de la stabilisation, si l'on restreint leur rôle au système pseudo π dans le modèle simplifié, il est normal que cette stabilisation apparaisse comme assumée par ce seul système et c'est uniquement sur cette base restrictive que se justifie une description hyperconjugative dans le cas présent.

En d'autres termes une telle description propose un schéma uniforme de la stabilisation du conformère éclipsé. Or nos calculs SCF-*ab initio* montrent, au contraire, que le comportement des trois composés étudiés n'est semblable qu'en première approximation; la stabilisation, bien qu'elle reste du même ordre de grandeur, a pour origine dans chacun des cas des facteurs différents. Nous étudierons dans la suite de ce travail l'identité précise de ces facteurs, notamment ceux qui sont inclus dans les ε_i (termes mono et polyélectroniques). Le schéma hyperconjugatif est donc à manipuler avec précaution. Il est néanmoins intéressant si l'on veut se limiter à des interprétations dans un cadre LCAO simple, comme le montrent nos calculs LCAO-HMW, bien qu'il recouvre sous un aspect systématique des facteurs multiples dont les grandeurs relatives peuvent varier d'un corps à un autre.

(*) Séance du 14 mars 1977.

(1) P. Geneste et G. Lamaty, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 669.
(2) P. Geneste, *Thèse d'État*, Montpellier, 1967.
(3) W. J. Hehre et L. Salem, *Chem. Comm.*, 1973, p. 754.
(4) Nguyen Trong Anh, *Actualité Chimique*, 1974, 1, p. 9.
(5) W. J. Hehre, J. A. Pople et A. J. P. Devaquet, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 664.
(6) J. P. Lowe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 3799.
(7) SP. McGlynn, L. G. Vanquechenborne, M. Kinoshita et D. G. Carroll, *Introduction to Applied Quantum Chemistry*, Holt Rinehart et Winston Inc., éd., N.Y. 1972.
(8) J. A. Pople, *Accounts Chem. Res.*, 3, 1970, p. 217.
(9) R. W. Kilb, C. C. Lin et E. B. Wilson Jr, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 1695.
(10) D. Coffey Jr., C. O. Britt et J. E. Boggs, *J. Chem. Phys.*, 9, 1968, p. 591.
(11) D. R. Lide Jr. et D. Christensen, *J. Chem. Phys.*, 35, n° 4, 1961, p. 1374.
(12) D. R. Herscbach et L. C. Krisher, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1338.
(13) D. R. Lide Jr. et D. E. Mann, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 868.

P. D. et B. V. :

Laboratoire de Physicochimie C 2,
Centre de Spectrochimie,
U.E.R. de Chimie,
Université des Sciences
et Techniques de Lille,
59650 *Villeneuve d'Ascq;*

G. L. :

Laboratoire
de Chimie organique physique,
Chimie Extension,
U.E.R. de Chimie,
Université des Sciences
et Techniques du Languedoc,
34000 *Montpellier.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude par RMN du* ^{13}C *de quelques hydroxy-*4 *coumarines anticoagulantes*. Note (*) de **Berdj S. Kirkiacharian**, **Alain Rabaron** et **Michel Plat**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'étude par RMN du ^{13}C d'une série de composés mono- et bis-hydroxy-4 coumariniques à propriétés vitaminiques et antivitaminiques K a été réalisée. L'influence de la substitution en 3 sur les déplacements chimiques et l'équilibre céto-énolique de ces molécules a été dégagée.

A ^{13}C *NMR study of some mono and bis* 4-*hydroxy coumarines with vitamin and antivitamin* K *properties was performed. The effects of the* 3-*substituent upon the chemical shifts and keto-enol equilibrium of these molecules were noted.*

L'agent anticoagulant découvert dans le mélilot gâté par Link et coll. est le dicoumarol **1**, celui-ci est un antagoniste de la vitamine K ([1]).

Meunier et Mentzer ont montré que le dicoumarol peut être considéré comme résultant du doublement de la méthyl-3 hydroxy-4 coumarine **4** composé à action vitaminique K, ce doublement entraînant un effet antagoniste ([2]).

1 R = H
2 R = COOEt

3 R = H
4 R = CH_3
5 R = C_6H_5
6 R = $CH_2-C_6H_5$

Des recherches ultérieures montrèrent que le doublement moléculaire n'est pas indispensable à l'activité antivitaminique K. C'est ainsi que la phényl-3 hydroxy-4 coumarine **5** et la benzyl-3 hydroxy-4 coumarine **6** sont antagonistes de la méthyl-3 hydroxy-4 coumarine **4** [([3]), ([4])].

Afin de dégager des relations entre les structures de ces composés et leurs activités pharmacologiques, nous avons entrepris l'étude par RMN du ^{13}C d'une série de molécules hydroxy-4 coumariniques. En effet, les facteurs dominants intervenant sur le déplacement chimique d'un carbone sont : les effets inductifs, la délocalisation des liaisons et les effets stériques; d'autre part chez les molécules aromatiques planes, on considère en première approximation que le déplacement chimique d'un carbone est déterminé par la densité de charge effective portée par ce noyau. Une étude comparative des déplacements chimiques des carbones 2, 3 et 4 de ces molécules devrait permettre de connaître les variations de densité de charge au niveau de ces sommets, et de relier celles-ci aux activités biologiques.

Méthodes et résultats. — Les spectres des composés **1** à **6** ont été enregistrés en solution dans le DMSO-*d*6 et les déplacements chimiques relevés par rapport au tétraméthylsilane comme référence interne.

Les attributions ont été réalisées sur la base des travaux de Cussans et Huckerby [5] sur l'hydroxy-4 coumarine **3** d'une part et des mesures de constantes de couplage d'autre part, ces dernières ayant permis d'effectuer les attributions sans ambiguïté.

Le tableau I rassemble les valeurs de déplacements chimiques et de constantes de couplage J_{C-H} obtenues sur les dérivés bis-coumariniques **1** et **2** tandis que le tableau II représente celles observées chez les dérivés monohydroxy-4 coumariniques substitués en position 3 : **3** à **6**.

TABLEAU I

	Dicoumarol **1***	Bis-coumacétate d'éthyle **2**		
	δ	δ	J_{C-H}	Hz
C 2......	166,1	165,3	C 2-H 11	6
C 3......	102,7	103,4	C 3-H 11	8,5
C 4......	169,8	165,7	Multiplet complexe	–
C 5......	124,6	125,0	C 5-H 5 C 5-H 7	165 8
C 6......	124,9	124,9	C 6-H 6 C 6-H 8	165 8
C 7......	132,4	133,3	C 7-H 7 C 7-H 5	165 7
C 8......	116,8	117,3	C 8-H 8 C 8-H 6	165 8
C 9......	153,3	153,3	C 9-H 5 C 9-H 7	9 8
C 10.....	120,2	118,4	C 10-H 6 C 10-H 8	8 4,5
C 11.....	20,1	39,2	–	–
C 12.....	–	171,6	C 12-H 11	8
C 13.....	–	61,9	–	–
C 14.....	–	15,2	–	–

(*) Les J_{C-H} du dicoumarol **1** n'ont pu être mesurées pour des raisons de solubilité.

DISCUSSION. — L'examen des tableaux I et II conduit à formuler quelques remarques relatives aux couplages ^{13}C-H : la présence d'un couplage de 4-4,5 Hz entre le C 4 et le proton H 5 ainsi que celle des couplages C 2-H 11, C 3-H 11 et C 4-H 11 lorsque le C 11 est protoné.

L'examen des déplacements chimiques fait ressortir des différences notables au niveau des carbones C 2, C 3 et C 4; c'est ainsi que le C 2 résonne à champ plus faible chez les dérivés bis-coumariniques **1** et **2** comparativement aux dérivés monocoumariniques.

De même au niveau du C 3, on observe que la méthyl-3 hydroxy-4 coumarine à propriétés vitaminiques K se distingue de l'ensemble des autres molécules antivitaminiques K par le déplacement chimique significativement plus faible de ce carbone.

Enfin les déplacements chimiques du C 4 permettent de constater l'existence d'une liaison hydrogène intermoléculaire dans le cas de l'hydroxy-4 coumarine **3** et intramoléculaire chez les dérivés bis-coumariniques **1** et **2**.

TABLEAU II

	δ_{TMS}			
	Hydroxy-4 coumarine **3**	Méthyl-3 hydroxy-4 coumarine **4**	Phényl-3 hydroxy-4 coumarine **5**	Benzyl-3 hydroxy-4 coumarine **6**
C 2.........	162,0	163,2	161,9	162,9
C 3.........	91,2	100,5	106,2	104,4
C 4.........	165,7	159,7	160,3	160,6
C 5.........	123,2	123,0	123,8	123,3
C 6.........	123,8	123,7	123,8	123,7
C 7.........	132,5	131,3	132,1	131,6
C 8.........	116,3	116,0	116,1	116,1
C 9.........	153,6	153,8	152,3	152,1
C 10........	115,9	116,4	116,5	116,3
C 11........	–	9,8	–	29,2

	J_{C-H}			
	Hydroxy-4 coumarine **3**	Méthyl-3 hydroxy-4 coumarine **4**	Phényl-3 hydroxy-4 coumarine **5**	Benzyl-3 hydroxy-4 coumarine **6**
C 2-H 3....	2,5	–	–	–
C 2-H 11...	–	3,5	–	5
C 3-H 3....	167,5	–	–	–
C 3-H 11...	–	6	–	6
C 4-H 5....	4,5	4	4	4,5
C 4-H 11...	–	3,5	–	2,5
C 5-H 5....	165	166	165	166
C 5-H 7....	8	8	7,5	7,5
C 6-H 6....	165	164,5	165	166
C 6-H 8....	7,5	8	7,5	7
C 7-H 7....	164	166	165	164
C 7-H 5....	8,5	8,5	9	9
C 8-H 8....	165	165	165	165
C 8-H 6....	7,5	7	7	7
C 9-H 7....	8	8	8	7
C 9-H 5....	9	8	9	8
C 10-H 6....	5	5	4,5	5
C 10-H 8....	9	8	8	8
C 11-H 11...	–	129	–	–

En effet alors que le déplacement chimique du C 4 reste voisin de 160.10^{-6} pour les composés **4**, **5** et **6** qui ne peuvent présenter de liaison hydrogène intermoléculaire du fait de l'encombrement stérique du substituant en 3, cette valeur est de $165{,}7.10^{-6}$ pour **2** et **3** ce qui correspond bien à la variation de déplacement chimique d'un carbone impliqué dans une liaison hydrogène et de $169{,}8.10^{-6}$ dans le cas du dicoumarol. Cette valeur plus faible pour **2** par rapport à **1** du déplacement chimique du C 4 peut s'interpréter par la présence du groupe éthoxycarbonyle susceptible de diminuer la force de la liaison hydrogène ([6]).

Une tautomérie céto-énolique peut conduire pour ces composés à 3 types structuraux : céto-2 hydroxy-4 A, céto-4 hydroxy-2 B et dicéto 2-4 C.

A B C

Le déplacement chimique du C 3 et l'absence de couplage C 3-H 3 de l'ordre de 130 Hz permettent d'éliminer les structures de type C.

D'autre part l'existence chez tous les composés d'un signal à 162 ± 1.10^{-6} compatible avec le carbonyle d'une lactone conjuguée incite à l'attribuer au $C_2{=}O$. De plus l'existence d'un couplage $^2J_{C-O-H}$ relevé sur le signal attribué au C 4 et prouvé par deutériation de l'hydroxyle par échange avec NaOD confirme la structure du type A.

Des travaux actuellement en cours ont pour objet de mieux connaître l'influence de divers substituants donneurs ou attracteurs d'électrons sur les déplacements chimiques et les constantes de couplage des dérivés de l'hydroxy-4 coumarine **3**.

(*) Séance du 20 décembre 1976.

([1]) K. P. Link et coll., *J. Biol. Chem.*, 138, n° 21, 1941, p. 513 et 529 et 142, 1942, p. 155 et 941.

([2]) P. Meunier et C. Mentzer, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 259; *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 24, 1942, p. 371 et 25, 1943, p. 80.

([3]) C. Mentzer, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 30, 1948, p. 872.

([4]) C. Mentzer, J. Moraux et P. Meunier, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2013.

([5]) N. J. Cussans et T. N. Huckerby, *Tetrahedron*, 31, 1975, p. 2719.

([6]) J.-J. Godefroid, C. Laruelle et F. Heymans, *Relations structure-activité*, Ed. Soc. Chim. thér., Paris, 1974.

B. S. K. et M. P. :

Laboratoires de Pharmacie chimique,
U.E.R. de Chimie thérapeutique,
2, *rue J.-B.-Clément,*
92290 *Châtenay-Malabry,*

et

A. R. :

Laboratoire de Biophysique,
U.E.R. de Sciences pharmaceutiques,
1, *rue Vaubénard,*
14032 *Caen.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de la catharanthine-lactone et couplage avec la vindoline.* Note (*) de **Pierre Mangeney, Roma Costa, Yves Langlois** et **Pierre Potier**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La catharanthine-lactone **10**, préparée en trois étapes à partir de la catharanthine **1**, conduit après couplage avec la vindoline **7** à deux principaux composés.

Catharanthine-lactone **10**, *obtained in three steps from catharanthine* **1**, *leads mainly to two dimeric compounds when coupled with vindoline* **7**.

Une nouvelle réaction de fragmentation de la liaison $C_{16}-C_{21}$ de la catharanthine **1**, induite par une modification de la réaction de Polonovski ([1]) a permis d'accéder pour la première fois par hémisynthèse [([2]), ([3])] à divers analogues structuraux des alcaloïdes antitumoraux du groupe de la vinblastine **4**, tels que **2** et **3**, et à quelques alcaloïdes apparentés tels que la leurosidine **5** ([4]) et la leurosine **6** ([5]).

Cette nouvelle méthode de couplage a été reprise et largement utilisée depuis par d'autres auteurs [([6])-([8])], ce qui nous conduit à exposer une partie des résultats dont nous avions différé la publication.

L'hydroxylation stéréospécifique du carbone-20 de la catharanthine **1** peut permettre théoriquement d'avoir accès à la vinblastine **4**, après couplage avec la vindoline **7**. Le système azabicyclo-2.2.2 octène de la catharanthine est toutefois particulièrement résistant aux attaques des réactifs électrophiles sur la double liaison $C_{15}-C_{20}$.

Les sels de mercure II par exemple sont sans action et conduisent uniquement à des produits d'oxydation au niveau du carbone-3. La réaction de Prévost ([9]) a permis, selon Atta-Ur-Rahman ([10]) d'obtenir, entre autre, l'acétoxy-20 *s* dihydro-15.20 catharanthine.

La présence, dans la catharanthine, d'un groupement méthoxycarbonyle en position 16 est particulièrement intéressante pour la fonctionnalisation stéréospécifique du carbone-20. C'est ainsi que la catharanthine **1**, saponifiée par la baryte dans le dioxanne, conduit, quantitativement après barbotage de CO_2, à l'acide catharanthinique **8**. Celui-ci, traité par le chlorure mercurique, fournit la lactone **9** sans que la fonction amine soit affectée par le réactif.

L'hydrogénolyse de la liaison $C_{15}-Hg$ est effectuée soit par un borohydrure alcalin soit par l'amalgame de mercure et conduit à la catharanthine-lactone **10**, préparée ainsi par une méthode particulièrement directe (Rdt. global 55 %).

Le N_b-oxyde de catharanthine-lactone **11**, obtenu par action de l'acide *p*-nitro perbenzoïque conduit, en présence d'anhydride trifluoroacétique et de vindoline, à deux produits principaux de couplage :

— le composé **12** majoritaire obtenu par fragmentation C_5-C_6 de la chaîne tryptamine selon un processus déjà décrit par nous ([11]);

— le composé minoritaire ne semble pas correspondre au produit de couplage attendu **13** (fragmentation $C_{16}-C_{21}$), précurseur de la désacétyl-17 vinblastine.

Le rapport de fragmentations $C_5-C_6/C_{16}-C_{21}$ augmente en même temps que la nucléophilie des espèces présentes dans le milieu $(CH_3CO)_2O$, $(CCl_3CO)_2O$, $(CF_3CO)_2O$ ([12]) ou bien, comme c'est le cas ici, lorsque la fragmentation $C_{16}-C_{21}$ est

1

7

2 : R_1 = Et ; R_2+R_3 = double liaison ; R_4 = H

3 : R_1 = Et ; R_2 = R_3 = R_4 = H

4 : R_1 = OH ; R_2 = Et ; R_3 = R_4 = H

5 : R_1 = Et ; R_2 = OH ; R_3 = R_4 = H

6 : R_1 = Et ; R_2 + R_4 = O ; R_3 = H

8 → (Hg^{++}) 9

→ (BH_4^-) 10 → (p NO_2-$C_6H_4CO_3H$) 11

1) $(CF_3CO)_2O$ / CH_2Cl_2 + 7
2) $NaBH_4$

12 R = vindolinyl-10 13

rendue plus difficile par la présence d'un cycle supplémentaire entre C_{16} et C_{20}, ce qui explique la formation prépondérante de composé **12**. Diverses solutions sont actuellement à l'étude pour minimiser la fragmentation C_5-C_6 au cours de la réaction de couplage.

Acide catharanthinique **8**. — Ultraviolet (EtOH, λ_{max} nm) 227, 284, 283; RMN ^1H (60 MHz, CD_3OD), 7,4, 6,8 (4 H aromatiques); 5,90 (d, 1 H, $C_{(15)}-H$); 0,89 (t, 3 H, $C_{(18)}H_3$); SM : m/e = 322 ($M^{+\cdot}$), 278.

Lactone HgCl (*rendement* 80 %) **9**. — $[\alpha]_D^{22} = -63{,}3^o$ ($CHCl_3$); ultraviolet [EtOH, λ_{max} nm (ε)] : 227 (35 000) 284 (26 000) 293 (23 800); infrarouge ν (cm^{-1}) : 3 410 (N—H indolique), 1 745 (lactone) RMN ^1H (240 MHz TMS = 0.10^{-6}, $CDCl_3$) 9,53 (s, 1 H, N_a—H), 7,5-7,0 (4 H aromatiques), 3,78 (s, 1 H, $C_{(21)}$—H), 1,18 (t, 3 H, $C_{(18)}H_3$); RMN ^{13}C : (TMS δ = 0.10^{-6}, $CDCl_3$) 176,9 (CO—O), 135,5 (C_2), 134,4 (C_{13}), 128,2 (C_8), 121,9 (C_{11}), 119,5 (C_{10}), 117,9 (C_9), 111,4 (C_{12}), 110,1 (C_7), 90,7 (C_{20}), 65,1 (C_{21}), 60,9 (C_{15}), 53,7 (C_{16}), 51,4 (C_5), 45,6 (C_3), 38,4 (C_{17}), 32,1 (C_{14}), 29,0 (C_{19}), 19,9 (C_6), 7,7 (C_{18}); SM *m/e* = : 321 (M^+), 277.

Lactone (*rendement* 68 %) **10**. — $[\alpha]_D^{22} = +27^o$ ($CHCl_3$), PF = 145°C ($CHCl_3$); ultraviolet 227 (27 000), 285 (12 450), 293 (10 800); DC : 332 (−), 240 (+); infrarouge : 3 450 (N—H indolique), 1 760 (lactone); RMN ^1H (TMS = 0.10^{-6} $CDCl_3$) 9,1 (s, 1 H, N_a H); 7,3 (4 H aromatiques centrés), 3,6 (s, 1 H, $C_{(21)}H$); 1,17 (t, 3 H, $C_{(18)}H_3$); 9M *m/e* = 322 ($M^{\cdot+}$) 277.

Dimère **12** (*fragmentation* C_5—C_6). — Ultraviolet : 216, ép. 226, 254, 284, 298; DC 285 (+), 240 (−), infrarouge (1 770) (lactone) 1 745 (ester); RMN ^1H 7,3 (4 H aromatiques partie indolique); 6,3 et 6,17 (s, 1 H et s, 1 H, C_9H et $C_{12}H$), 5,8 (dd, J_{14-15} = 9 Hz, J_{14-3} = 3,8 Hz, 1 H, $C_{14}H$), 5,47 (s, 1 H, $C_{17}H$), 5,2 (d, J_{14-15} = 9 Hz, 1 H, $C_{15}H$), 5,02 (d, 1 H, J = 8 Hz), 4,96 (d, 1 H, J = 8 Hz), 4,63 (d, 1 H, J = 16 Hz), 4,3 (d, 1 H, J = 16 Hz), $C_{6'}$—H_2 et $C_{5'}$—H_2, 3,9 (s, 3 H, CO_2CH_3), 3,8 (s, 3 H, OCH_3), 2,66 (s, 3 H, N—CH_3), 2,06 (s, 3 H, $OCOCH_3$), 1,10 (t, 3 H, $C_{18'}$—H_3). 0,16 (t, 3 H, C_{18}—H_3), SM *m/e* = 776 ($M^{\cdot+}$), 716, 616, 494, 282, 188, 154, 135, 122, 121, 107,

Dimère de masse 778. — Ultraviolet : 216, ép., 227, 254, 284, 295, DC 285 (+), 240 (−); infrarouge = 3 350 (N—H), 1 745 (ester); RMN ^1H, 7,4-6,96 (4 H aromatiques partie indolique), 6,75 et 6,18 (s, 1 H et s, 1 H, C_9H et $C_{12}H$), 5,7 (m, 1 H, $C_{14}H$), 5,47 (s, 1 H, $C_{17}H$), 5,2 (d, J_{14-15} = 9,4 Hz, 1 H, $C_{15}H$), 5,02, 4,96 (2 d, J = 8 Hz), 4,03 (s, 3 H, CO_2CH_3), 3,9 (s, 3 H, OCH_3), 2,9 (s, 3 H, N—CH_3), 2,06 (s, 3 H, $OCOCH_3$), 1,37 et 0,62 (2 t, 3 H et 3 H, C_{18}—H_3 et $C_{18'}$—H_3) SM *m/e* = 778 ($M^{\cdot+}$), 734, 690, 617, 618, 511, 282.

(*) Séance du 14 février 1977.

(1) (*a*) A. Ahond, Ad. Cavé, C. Kan-Fan, H.-P. Husson, J. de Rostolan et P. Potier, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 5622; (*b*) A. Ahond, Ad. Cavé, C. Kan-Fan, Y. Langlois et P. Potier, *Chem. Comm.*, 1970, p. 517.

(2) P. Potier, N. Langlois, Y. Langlois et F. Gueritte, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1975, p. 670.

(3) N. Langlois, F. Gueritte, Y. Langlois et P. Potier, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 7017.

(4) N. Langlois et P. Potier, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 1099.

(5) Y. Langlois, N. Langlois, P. Mangeney et P. Potier, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 3945.

(6) A. U. Rahman, A. Basha et M. Ghazala, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 2351.

(7) J.-P. Kutney, T. Hibino, E. Jahngen, T. Okutani, A. H. Ratcliffe, A. M. Treasurywala et S. Wunderly, *Helv. Chim. Acta*, 59, 1976, p. 2858.

(8) Y. Honma et Y. Ban, *Hétérocycles* (sous presse).

(9) C. Prévost, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 1661.

(10) A. U. Rahman, N. Waheed et M. Ghazala, *Z. Natursforsch.*, 31 *b*, 1976, p. 264.

(11) N. Langlois, F. Gueritte, Y. Langlois et P. Potier, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 1487.

(12) Le rapport des rendements de fragmentations C_5—C_6/C_{16}—C_{21} varie respectivement dans les proportions suivantes 100, 0,3 et 0,06 avec $(CH_3CO)_2O$, $(CCl_3CO)_2O$, $(CF_3CO)_2O$, dans le cas du couplage de la catharanthine **1** avec la vindoline **7**.

C.N.R.S.,
Institut de Chimie
des Substances naturelles,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cinétique de l'addition du cation pyridinium sur l'acrylamide dans le chloroforme.* Note (*) de **André Le Berre, Alain Delacroix** et **Philippe Médan,** présentée par M. Henri Normant.

En milieu chloroformique, l'addition du chlorure de pyridinium sur l'acrylamide fournit le même sel quaternaire que dans l'eau, mais par un processus différent car la base libre ne participe pas à la réaction. La relation cinétique observée ne fait intervenir, en effet, que l'éthylénique et le cation pyridinium. La facilité avec laquelle cet acide faible s'additionne sur la double liaison apparaît alors singulière.

In chloroform solution, the addition of pyridinium chloride to acrylamide gives the same quaternary salt as in water, but the process is different because the free base does not take part in the reaction. Indeed, the observed kinetic law only contains the ethylenic and the cation pyridinium. Then, the case with which this weak acid adds to the double bond seems peculiar.

L'influence du solvant sur le comportement des réactifs se traduit fréquemment par des variations de vitesse importantes, voire considérables, plus rarement peut-être par une modification profonde des processus réactionnels. C'est un exemple de ce type que nous souhaitons décrire.

L'on a montré par ailleurs [1] que l'addition des sels d'amines tertiaires sur les composés éthyléniques électrophiles fournit, indifféremment du solvant, ou même en son absence, un sel quaternaire. En solution *aqueuse,* ces réactions sont traduites par l'équation stœchiométrique (1) et suivent généralement une cinétique composée du type (2), où l'éthylénique et la base sont à l'ordre 1 et où la participation relative des acides du milieu dépend de divers facteurs (pK_a de l'amine, pH, etc.). Ces additions procèdent, vraisemblablement, par une attaque nucléophile de la base sur la double liaison suivie d'une protonation lente du zwitterion formé,

(1) $$CH_2=CH-Z+R_3N+HX \underset{(H_2O)}{\longrightarrow} R_3\overset{+}{N}CH_2CH_2Z,\ X^-,$$

(2) $$v = k[R_3N][CH_2=CH-Z][H_2O,\ R_3\overset{+}{N}H,\ H_3O^+].$$

Rien de tel en milieu *chloroformique,* tout au moins pour ce qui concerne le cas particulier, seul considéré ci-après, de l'addition du chlorure de pyridinium sur l'acrylamide. Cette réaction s'effectue, en effet, selon l'équation (3) par une cinétique proche de la relation (4), où la base libre ne joue aucun rôle,

(3) $$\overset{+}{Py}H,\ Cl^-+CH_2=CH-CONH_2 \underset{(CHCl_3)}{\longrightarrow} \overset{+}{Py}CH_2CH_2CONH_2,\ Cl^-,$$

(4) $$v = k[\overset{+}{Py}H][CH_2=CH-CONH_2].$$

L'étude est réalisée à 20 ± 0,1°, avec des concentrations de réactifs qui permettent une solubilisation complète de $\overset{+}{Py}H$, Cl^- ($\leqq 1$ mol.l^{-1}). Le produit quaternaire, pour sa part, est peu soluble et précipite lorsque l'avancement atteint 30 à 50 %. La réaction, complète en 20 à 40 h, est suivie par acidimétrie du $\overset{+}{Py}H$, Cl^-. Les dosages sont effectués

par KOH sur des microprélèvements de la solution homogène au début, surnageante ensuite, largement dilués à l'eau, soit 5 à 8 prélèvements pour un avancement de l'ordre de 50 % (le sel quaternaire n'est pas décomposé lors du dosage). Cette situation se prête mal à une étude précise en cinétique courante et le problème est traité de manière plus rigoureuse en cinétique initiale. On tente de remédier à l'imprécision inhérente à cette technique par un nombre plus élevé d'essais indépendants (tableau I).

TABLEAU I

Vitesses initiales (pour tous les essais, les concentrations en réactifs constants sont de 0,1 $mol.l^{-1}$. Les essais 17 à 26 sont effectués sans pyridine. Certains des essais ont été doublés; la valeur v_0 est alors la moyenne).

Essai	Réactif variable ($mol.l^{-1}$)		$v_0 . 10^2$ ($mol.l^{-1}.h^{-1}$)	Essai	Réactif variable ($mol.l^{-1}$)		$v_0 . 10^2$ ($mol.l^{-1}.h^{-1}$)
1	[Py]	0,05	0,418	14	[P$\overset{+}{y}$HCl$^-$]	0,30	1,960
2	»	0,10	0,439	15	»	0,40	2,745
3	»	0,20	0,415	16	»	0,50	3,000
4	»	0,30	0,470	17	»	0,10	0,467
5	»	0,40	0,485	18	»	0,20	1,280
6	»	0,50	0,393	19	»	0,30	1,720
7	»	1,00	0,370	20	»	0,40	2,145
8	[Acry]	0,05	0,340	21	»	0,50	3,010
9	»	0,20	0,995	22	[Acry]	0,05	0,322
10	»	0,30	1,050	23	»	0,20	0,828
11	»	0,40	1,620	24	»	0,30	1,310
12	»	0,50	1,400	25	»	0,40	1,380
13	[P$\overset{+}{y}$HCl$^-$]	0,20	1,200	26	»	0,50	1,815

Dans un premier temps, on mesure les vitesses initiales pour des concentrations variables en chacun des 3 réactifs, acrylamide, chlorure de pyridinium, pyridine (16 déterminations), relation (5); puis on procède de même en l'absence de pyridine (10 déterminations), relation (6). Un calcul de régression multiple fournit ensuite les valeurs numériques des coefficients des équations linéaires correspondantes, c'est-à-dire la constante de vitesse et les ordres partiels (tableau II) :

$$(5) \quad \begin{cases} v_0 = k[\text{Acry}]^\alpha [\text{P}\overset{+}{\text{y}}\text{H}]^\beta [\text{Py}]^\gamma, \\ \log v_0 = \log k + \alpha \log [\text{Acry}] + \beta \log [\text{P}\overset{+}{\text{y}}\text{H}] + \gamma \log [\text{Py}]; \end{cases}$$

$$(6) \quad \begin{cases} v_0 = k' [\text{Acry}]^{\alpha'} [\text{P}\overset{+}{\text{y}}\text{H}]^{\beta'}, \\ \log v_0 = \log k' + \alpha' \log [\text{Acry}] + \beta' \log [\text{P}\overset{+}{\text{y}}\text{H}]. \end{cases}$$

On voit que l'ordre partiel de la pyridine doit être considéré comme nul. La valeur trouvée pour γ inclut zéro dans son domaine de confiance et n'est pas significative. De plus, les valeurs des ordres partiels de l'acrylamide et du cation pyridinium sont sensiblement les mêmes, compte tenu de la précision, en l'absence ou en présence de pyridine. Enfin, les valeurs des constantes de vitesse sont pratiquement identiques dans les deux

séries. Notons que ces dernières valeurs sont peu précises, mais une estimation légèrement meilleure peut être faite, puisque la pyridine n'intervient pas, en utilisant pour le calcul de régression de l'équation (6) tous les résultats (tableau II).

On constate, d'autre part, que l'ordre partiel du cation pyridinium, β, n'est pas significativement différent de 1, tandis que celui de l'acrylamide, α, est légèrement, mais significativement, inférieur.

TABLEAU II

Valeurs calculées des constantes de vitesse, k, et des ordres partiels, α, β *et* γ [σ, écart-type; IC, intervalle de confiance à 99 %. Première ligne, essais 1 à 16 (12 degrés de liberté); seconde ligne, essais 17 à 26 (7 d. de l.); troisième ligne, essais 1 à 26 (10 moyennes, 7 d. de l.)].

Équation	log k	$\sigma_{\log k}$	IC	α	σ_α	IC
(5)	−0,454 2	0,121 0	±0,370 2	0,739 8	0,064 2	±0,196 6
(6)	−0,448 9	0,069 6	±0,243 6	0,751 1	0,046 8	±0,163 9
(6)	−0,429 2	0,066 8	±0,233 9	0,731 9	0,044 9	±0,157 3

Équation	β	σ_β	IC	γ	σ_γ	IC
(5)	1,204 0	0,071 0	±0,217 3	−0,086 8	0,050 4	±0,154 1
(6)	1,082 0	0,053 0	±0,185 5	—	—	—
(6)	1,123 0	0,050 8	±0,178 1	—	—	—

Finalement, la réaction observée n'est autre que l'addition, non catalysée, d'un acide protique sur une double liaison électrophile, mais elle se singularise, compte tenu du pK_a du cation pyridinium, par sa facilité. De plus, elle ne paraît pas s'effectuer selon le schéma habituel : protonation du groupe activant, addition du nucléophile, cétonisation [(2), (3)], puisque l'influence du nucléophile est nulle, mais plutôt par une addition concertée du cation pyridinium. Celui-ci, du fait de sa nature particulière (association entité neutre-ion positif), se comporte peut-être différemment des hydracides ou des acides carboxyliques, par exemple. Mais il faut noter, d'une part, l'absence d'études cinétiques détaillées relatives à l'addition de ces derniers sur les éthyléniques électrophiles en solvants peu polaires, d'autre part, comme le montrent des résultats récents concernant les oléfines non activées, la variabilité et la complexité des phénomènes dans de tels solvants [(4), (5)].

(*) Séance du 7 mars 1977.

(1) A. Le Berre et A. Delacroix, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 640, 647 et 1974, p. 1896; A. Le Berre, A. Delacroix et J. Sévin, *ibid.*, 1975, p. 1502.

(2) S. Pataï et Z. Rappoport, *The Chemistry of Alkenes*, chap. 8, 1964, p. 479, Interscience Pub.

(3) J. N. Marx, *Tetrahedron Letters*, (52), 1971, p. 4957, et réf. cit.

(4) R. Bolton, *Comprehensive Chemical Kinetics*, 9, 1973, p. 1, Elsevier.

(5) R. M. G. Roberts, *J. chem. Soc.*, Perkin II, 1976, p. 1183, 1374.

Laboratoire de Chimie industrielle
du Conservatoire national
des Arts et Métiers,
292, *rue Saint-Martin,*
75003 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réarrangements thermiques d'oxa-6 sila-2 bicyclo* [3.1.0.] *hexanes : oxa-1 sila-2 cyclohexènes-5 et sila-1 cyclopentanone-3*. Note (*) de **Michel Lesbre**, **Guy Bertrand**, **Georges Manuel** et **Pierre Mazerolles**, présentée par M. Henri Normant.

Le réarrangement thermique d'oxa-6 sila-2 bicyclo [3.1.0] hexanes obtenus par époxydation des sila-1 cyclopentènes-2 correspondants conduit, suivant les cas, à un mélange d'oxa-1 sila-2 cyclohexène-5 et de sila-1 cyclopentanone-3 ou au seul oxa-1 sila-2 cyclohexène-5. La structure de ces nouveaux composés cycliques du silicium permet de proposer un mécanisme ionique corroborant celui récemment postulé dans le cas de réactions de thermolyse d'époxysilanes linéaires.

Thermal rearrangements of 6-oxa 2-silabicyclo [3, 1, 0] *hexanes, prepared by epoxydation of the corresponding 1-silacyclopent-2-enes, give rise to a mixture of 1-oxa 2-silacyclohex-5-ene and 1-silacyclopentan-3-one or, depending on the starting materials, just to 1-oxa 2-silacyclohex-5-ene. Because of the structure of these new cyclic silicon compounds, we propose an ionic mechanism that supports the mechanism already suggested for linear epoxysilane thermolysis reactions.*

Les réarrangements thermiques des α-β époxysilanes linéaires du type (I) ont récemment retenu l'attention de plusieurs équipes [(1), (2), (3)] et conduisent à des siloxyalcènes (II) selon :

R_3Si — (I) $\xrightarrow{\Delta}$ R_3Si—O— (II)

Pour notre part, dans le cadre d'une étude concernant les réarrangements des composés cycliques du silicium α-fonctionnels (4), nous avons soumis à des réactions de thermolyse des époxysilanes du type (III) :

R_2Si, O, R', R'' (III)

Les composés bicycliques **3** et **4** ont été respectivement obtenus par époxydation des cycles α-éthyléniques correspondants **1** et **2**. Le cycle **1** a été synthétisé par ène-réaction à partir du diméthyl-1.1 sila-1 cyclopentène-3 selon une méthode mise au point au laboratoire (5). Le dérivé **2** a été obtenu au terme d'une réaction analogue à partir du triméthyl-1.1.3 sila-1 cyclopentène-3 selon :

Me_2Si, Me $\xrightarrow[2^\circ/\ MeMgI]{1^\circ/\ Cl_3SiCH{=}CH_2}$ Me_2Si, Me, $SiMe_3$

2

L'époxydation de la double liaison en α du silicium a été réalisée par l'acide *p*-nitroperbenzoïque dans l'éther à 20°C :

$$\mathbf{1}: R' = H, \quad \mathbf{2}: R' = Me \xrightarrow[Et_2O]{p\text{-}NO_2C_6H_4CO_3H} \mathbf{3}: R' = H, \quad \mathbf{4}: R' = Me.$$

La thermolyse de l'époxyde bicyclique **3** en tube scellé à 280°C conduit aux composés **5** et **6** :

$$\mathbf{3} \xrightarrow[1\,h]{\Delta} \mathbf{5}\ (35\%) + \mathbf{6}\ (65\%)$$

L'oxasilacyclohexène **5** et la silacyclopentanone **6** ont été séparés en CPPV (colonne SE 30, 20 minutes à 170°). Le cycle **5** présente en infrarouge une bande $\nu_{C=C}$ à 1 630 cm^{-1} et une série de bandes ν_{C-O-Si} entre 1 050 et 1 180 cm^{-1}. En RMN, on note un doublet dédoublé centré à $6{,}15 . 10^{-6}$ et un doublet déquadruplé à $4{,}40 . 10^{-6}$, signaux respectivement attribués aux protons H_A et H_B. Les constantes decouplage ont été déterminées à 250 MHz après irradiation : $J_{AB} = 6$ Hz; $J_{AC} = 2$ Hz; $J_{BC} = J_{BD} = 1{,}5$ Hz.

Les protons du groupe Me_2Si donnent deux signaux centrés à $0{,}2 . 10^{-6}$ et distants de 5 Hz. Le spectre de masse présente en particulier les pics M − 1 à 227 et à 127 (pic de base M—$CH_2CH_2SiMe_3$).

Pour la cétone **6**, on observe en infrarouge une bande $\nu_{C=O}$ à 1 720 cm^{-1}. Cette fréquence témoigne de la faible interaction $p\pi - d\pi$ pouvant exister entre Si et O dans une telle cétone β-cyclique. Il faut en effet remarquer que dans le cas des β-cétones linéaires la fréquence ν_{CO} est située entre 1 666 et 1 699 cm^{-1} [(6) à (9)]. Le spectre RMN de **6**, enregistré à 250 MHz est constitué de six signaux respectivement attribués aux protons des groupes Me_3Si ($0{,}0 . 10^{-6}$); Me_2Si ($0{,}10 . 10^{-6}$); à 2 H_G et à H_F (massif centré à $0{,}6 . 10^{-6}$); à H_C et $H_{C'}$ (couplant avec H_B et H_A, $H_{A'}$ sous forme d'un doublet élargi centré à $1{,}30 . 10^{-6}$); à H_A et $H_{A'}$ (allure de triplet centré à $1{,}75 . 10^{-6}$); à H_B et H_E (massif centré à $2{,}10 . 10^{-6}$).

H_E, sur un modèle moléculaire, apparaît dans le cône d'anisotropie du CO. Comme pour le dérivé **5**, on retrouve en spectrométrie de masse un pic M − 1 à 227, mais la fragmentation est très différente. On note en particulier le pic de base à 141 ($M—CH_2SiMe_3$) et des pics à 155 et 128 (comparables à ceux obtenus pour des cyclopentanones [(10), (11)].

La thermolyse de l'époxyde **4** réalisée dans les mêmes conditions permet d'isoler le seul composé **7** :

En infrarouge, l'oxasilacyclohexène **7** présente une bande caractéristique $\nu_{C=C}$ à 1 645 cm^{-1}. En RMN, on note en particulier un pic élargi à $5{,}90.10^{-6}$ (HC=C); un doublet déformé à $1{,}35.10^{-6}$ (Me−C=C) et deux singulets à 0,20 et $0{,}25.10^{-6}$ (Me_2Si).

Pour rendre compte des produits formés dans la réaction de thermolyse de **3**, nous envisageons les deux processus *a* et *b* représentés ci-dessous :

Pour l'époxyde **4**, nous retenons le seul processus *a* favorisé par l'effet donneur du groupe méthyle et par la formation dans l'étape intermédiaire d'un carbocation tertiaire :

A l'issue de cette étude préliminaire, il apparaît que les réactions de thermolyse des époxydes siliciés du type III permettent, dans la mesure où il a été possible d'isoler la première β-cétone siliciée cyclopentanique **6**, de corroborer le mécanisme « par cétone-β » proposé en série linéaire [(2), (3)] pour des époxydes du type I :

Plusieurs auteurs [([12]) à ([16])] ont d'ailleurs décrit des réactions d'isomérisation thermique de β-cétones siliciées en siloxyalcènes du type II. Dans le cas d'une β-cétone cyclopentanique telle que **6**, le réarrangement n'est pas observé dans les conditions opératoires utilisées. La stabilité thermique de ce composé peut résulter de la rigidité structurale présentée par une telle molécule.

D'autre part, il s'avère que la thermolyse des oxa-6 sila-2 bicyclo [3.1.0] hexanes constitue une méthode originale de préparation des oxa-1 sila-2 cyclohexènes-5 tels que **5** et **7**, composés difficilement accessibles par d'autres voies ([17]).

(*) Séance du 21 mars 1977.

([1]) A. R. BASSINDALE, A. G. BROOK, P. CHEN et J. LENNON, *J. Organometal. Chem.*, 94, 1975, p. C 21.
([2]) J. J. EISCH et J. E. GALLE, *J. Org. Chem.*, 41, 1976, p. 2615.
([3]) P. F. HUDRLIK, C. N. WAN et G. P. WITHERS, *Tetrahedron Lett.*, 1976, p. 1449.
([4]) G. MANUEL, P. MAZEROLLES et J. GRIL, *J. Organometal. Chem.*, 122, 1976, p. 335.
([5]) A. LAPORTERIE, J. DUBAC et M. LESBRE, *J. Organometal. Chem.*, 101, 1975, p. 187.
([6]) G. J. D. PEDDLE, *J. Organometal. Chem.*, 14, 1968, p. 115.
([7]) A. G. BROOK, *Advances in Organometal. Chem.*, 7, 1968, p. 143, Academic Press.
([8]) A. G. BROOK et J. B. PIERCE, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 2566.
([9]) W. MUSKER et G. L. LARSON, *J. Organometal. Chem.*, 6, 1966, p. 627.
([10]) P. NATALIS, *Bull. Soc. chim. Belges*, 67, 1958, p. 599.
([11]) J. SEIBL et T. GAUMANN, *Z. Anal. Chem.*, 197, 1963, p. 33.
([12]) G. L. LARSON et Y. V. FERNANDEZ, *J. Organometal. Chem.*, 86, 1975, p. 193.
([13]) A. G. BROOK, D. M. MACRAE et W. W. LIMBURG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 5493.
([14]) I. F. LUTSENKO, YU. I. BAUKOV, O. V. DUDUKINA et E. N. KRAMAROVA, *J. Organometal. Chem.*, 11, 1968, p. 35.
([15]) A. G. BROOK, D. M. MACRAE et A. R. BASSINDALE, *J. Organometal. Chem.*, 86, 1975, p. 185.
([16]) A. G. BROOK, *Accounts Chem. Res.*, 7, 1974, p. 77.
([17]) P. B. VALKOVICH et W. P. WEBER, *J. Org. Chem.*, 40, 1975, p. 229.

Laboratoire des Organométalliques,
Université Paul-Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Dissolution du soufre élémentaire dans les solutions aqueuses diluées d'hydrogène sulfuré* [1]. Note (*) de **Jacques Boulègue** et **Gil Michard**, présentée par M. Gaston Charlot.

Dans les solutions aqueuses d'hydrogène sulfuré le soufre élémentaire se dissout en donnant des ions polysulfurés. A pH 8,5 en solution diluée, après un temps d'initiation, la vitesse est du premier ordre par rapport à l'hydrogène sulfuré. L'équilibre du système H_2S-S_8-H_2O est atteint pour une concentration en soufre total comprise entre 5.10^{-5} et 10^{-3} atg.kg^{-1}. L'équilibre électrochimique est également vérifié.

Aqueous hydrogen sulfide solutions dissolve sulfur yielding polysulfide ions. In diluted solutions at pH 8.5, *after initiation, the reaction proceeds with first order with respect to hydrogen sulfide. Equilibria of the* H_2S-S_8-H_2O *system is reached for total sulfur included between* 5×10^{-5} *and* 10^{-3} g.at.kg^{-1}. *Electrochemical equilibrium is also verified.*

Peschanski et Valensi [2] et Hartler et coll. [3] ont étudié les aspects cinétiques de la dissolution du soufre dans les solutions aqueuses diluées d'hydrogène sulfuré à des pH élevés et des teneurs en sulfure supérieures à 0,02 atg.kg^{-1}. Dans ces conditions les ions polysulfurés jouent un rôle catalytique. Nous avons étudié ces processus à des pH proches de la neutralité et avec des teneurs en hydrogène sulfuré inférieures à 1 mmole/kg.

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES. — Toutes les manipulations sont faites en boîte à gants sous atmosphère d'azote afin d'éviter tout risque d'oxydation parasite. Les solutions sulfurées sont préparées par dissolution de cristaux Na_2S, $9H_2O$, préalablement lavés, dans des solutions NaCl 0,7 M. Après ajustage du pH par addition de HCl ou de $NaHCO_3$, on ajoute du soufre très pur (Isotope Reference Sample n° 120, National Bureau of Standards) en quantité suffisante pour atteindre l'équilibre du système H_2S-S_8-H_2O. La réaction est suivie en continu par mesure du pH, du potentiel d'oxydo-réduction (Eh) et du potentiel d'une électrode Ag-Ag_2S ($E_{S^{2-}}$), l'électrode de référence est une électrode à double jonction. Les expériences sont faites à 25°C. En fin d'expérience un spectre d'absorption dans l'ultraviolet permet d'estimer les concentrations des ions HS^- et des ions polysulfurés [4].

RÉSULTATS. — A partir des mesures de pH et $E_{S^{2-}}$, connaissant la concentration initiale en hydrogène sulfuré $\Sigma[H_2S]_0$, on déduit au temps t, $\Sigma[H_2S]_t$, par la relation

$$\mathrm{pH}_t-\mathrm{pH}_0+(E_{S^{2-}})_t-(E_{S^{2-}})_0+\log\left\{\frac{(\gamma H_2S/\gamma HS^-.K_{A1})+10^{\mathrm{pH}_0}}{(\gamma H_2S/\gamma HS^-.K_{A1})+10^{\mathrm{pH}_t}}\right\}+\log\left\{\frac{\Sigma[H_2S]_t}{\Sigma[H_2S]_0}\right\}=0,$$

déduite de

$$(H^+)(HS^-)(H_2S)^{-1}=K_{A1},\qquad (H^+)(S^{2-})(HS^-)^{-1}=K_{A2},$$

$$[H_2S]+[HS]=\Sigma[H_2S]\quad\text{et}\quad E_{S^{2-}}=a+b.\log(S^{2-}).$$

Dans les conditions expérimentales $\gamma_{H_2S}=1{,}15$ et $\gamma_{HS^-}=0{,}69$.

Le processus réactionnel peut globalement s'écrire

$$HS^-+(n-1)/8\,S_8\rightarrow H^++S_n^{2-}$$

d'où l'on déduit

$$-d\Sigma[H_2S]/dt=d\Sigma[S_n^{2-}]/dt.$$

Le soufre total dissous $\Sigma[S] = \Sigma[H_2S]+\Sigma n[S_n^{2-}]$ est calculable si l'on suppose que les ions polysulfurés produits sont en équilibre entre eux. Pour cela, on utilise les constantes des équilibres entre ions polysulfurés données par Teder ([5]).

Les calculs sont analogues à ceux que nous avons déjà décrits [([4]), ([6])].

Les résultats de deux expériences sont présentés dans le tableau I et en figure. Sur ces tableaux sont également reportées les valeurs calculées pour l'équilibre dans le système H_2S-S_8-H_2O et correspondant à l'achèvement théorique de la réaction (colonne $t = \infty$).

TABLEAU I

	Expérience n° 2					
t (mn)	0	50	100	125	325	∞
pH	9,9	9,88	9,87	9,865	9,85	9,85
$\Sigma[H_2S]$ (*)	18	9,8	6,5	5,1	2,0	1,4
$\Sigma[S_n^{2-}]$ (*)	0	8,2	11,5	12,9	16,0	16,6
$\Sigma[S]$ (*)	18	52,2	65,9	71,6	84,6	87,1

	Expérience n° 3					
t (mn)	0	70	95	135	195	∞
pH	8,47	8,45	8,44	8,42	8,40	8,40
$\Sigma[H_2S]$ (*)	2,38	2,32	2,22	2,03	1,75	1,72
$\Sigma[S_n^{2-}]$ (*)	0	0,06	0,16	0,35	0,63	0,66
$\Sigma[S]$ (*)	2,38	2,63	3,045	3,83	5,0	5,12

(*) Concentration en $(\text{mole.kg}^{-1}).10^5$.

INTERPRÉTATION. — A pH proche de 10 nous obtenons les résultats analogues à ceux de Peschanski et Valensi ([2]) et Hartler et coll. ([3]). La vitesse est proche du premier ordre par rapport à $\Sigma[H_2S]$ dans le début de la réaction; ensuite l'ordre n'est pas défini. L'effet autocatalytique des ions polysulfurés se remarque sur la courbe de $\Sigma[S]$ en fonction du temps.

TABLEAU II

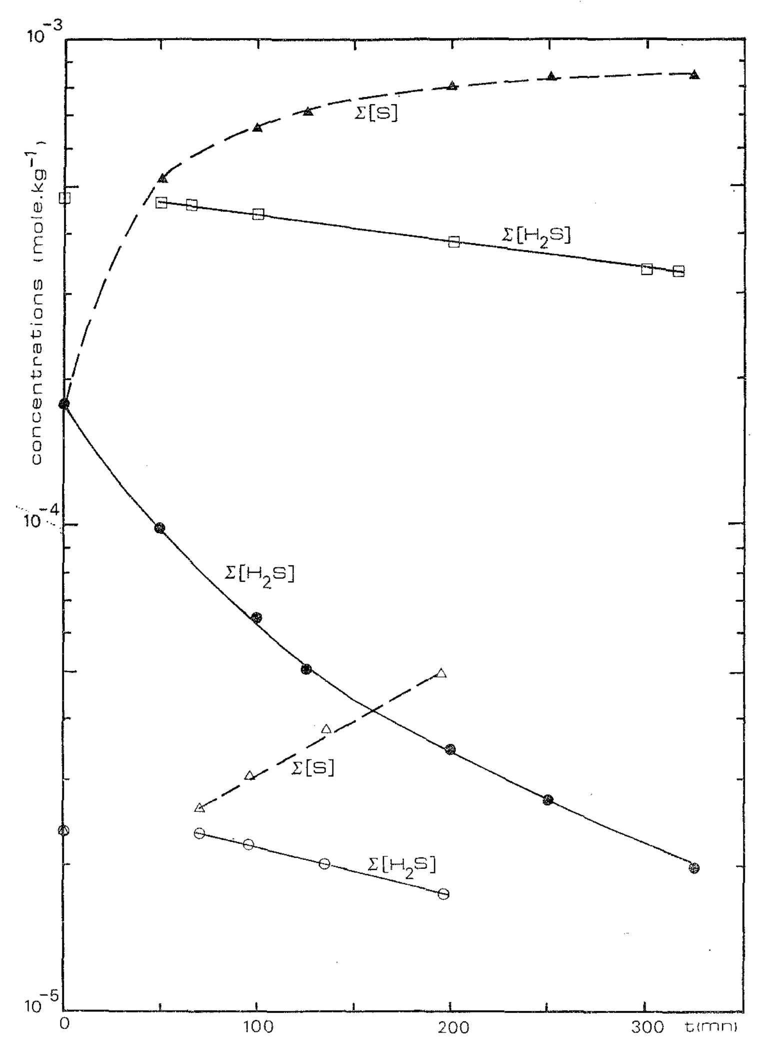
Mesures électrochimiques ($pe = Eh/2,3.R.T.F^{-1}$)

Expérience	pe mesuré	pe calculé	$\Sigma[S]$ (mole.kg^{-1})
2	− 3,55	− 3,53	$8,46.10^{-4}$
3	− 1,9 à − 2,7	− 2,8	$5,0.10^{-5}$
5	− 3,44	− 3,46	$1,125.10^{-3}$

A pH proche de 8,5 la réaction présente une période d'initiation d'environ 70 mn. Ensuite la réaction est du premier ordre par rapport à $\Sigma[H_2S]$. Sur une courbe de $\Sigma[H_2S]$ en fonction du temps l'effet autocatalytique des ions polysulfurés se remarque aussi facilement.

Dans une autre expérience (n° 5) faite à pH 8,5 (tamponné par addition de $NaHCO_3$) avec $\Sigma[H_2S]_0 = 4,76.10^{-4}$ moles.kg^{-1}, la réaction présente un temps d'initiation de 50 mn et est aussi du premier ordre par rapport à $\Sigma[H_2S]$ (voir *fig.*). La vitesse est cependant un peu plus faible que dans l'expérience précédente (n° 3). Un tel effet de diminution de la vitesse avec l'augmentation de $\Sigma[H_2S]$ a d'ailleurs déjà été observé ([2]) sans être expliqué.

A pH donné et en présence de soufre élémentaire S_8 on peut exprimer une constante de vitesse selon $-d\Sigma[H_2S]/dt = k.\Sigma[H_2S]$. A partir des courbes de la figure, en unités arbitraires, on obtient $k(3) = 1,1.10^{-3}$ et $k(5) = 5,8.10^{-4}$, après le temps d'initiation.



Logarithmes de Σ [H_2S] (●, ○, □) et Σ [S] (▲, △) en fonction du temps. (●) et (▲), expérience n° 2; (○) et (△), expérience n° 3; (□) expérience n° 5.

Le fait de trouver un ordre 1 par rapport à $\Sigma[H_2S]$ est en accord avec un effet autocatalytique des ions polysulfurés. Tant que les ions S_n^{2-} sont en concentration faible par rapport à $\Sigma[H_2S]$, leur concentration sera proportionnelle à exp ($k.t$), ce qui correspond à une vitesse d'ordre 1 par rapport à $\Sigma[H_2S]$.

Le processus de formation des ions polysulfurés doit débuter par une rupture du cycle S_8 du soufre élémentaire selon $HS^- + S_8 \rightarrow HS_9^-$. Ensuite par une série d'attaques nucléophiles en chaîne, les ions polysulfurés, principalement S_5^{2-}, S_6^{2-} et S_4^{2-}, sont formés. Les mécanismes d'attaques nucléophiles possibles sont variés [(7), (8)]. Ils amènent cependant aux mêmes produits finaux. Le caractère autocatalytique de la réaction peut s'expliquer du fait que les ions polysulfurés, une fois formés, sont plus vite attaqués que le soufre S_8 par les ions HS^-; et aussi car les ions polysulfurés réagissent plus vite sur le soufre S_8 et les ions polysulfurés que les ions HS^- selon

$$S_n^{2-} + S_8 \rightarrow S_{n+8}^{2-} \quad \text{et} \quad S_{n+8}^{2-} + S_m^{2-} \rightarrow S_p^{2-} + S_q^{2-} \qquad (n+8+m = p+q).$$

Le temps d'initiation observé à pH 8,5 et n'existant pas à pH 10 doit être relié à l'observation de Hartler et coll. (3) que les petits ions polysulfurés réagissent plus vite que les autres. Ces petits ions polysulfurés produits selon $S_n^{2-} + HS^- + OH^- \rightleftarrows S_m^{2-} + S_p^{2-} + H_2O$, sont en d'autant plus grande concentration que le pH est plus élevé. Le fait que la réaction soit du premier ordre doit correspondre à ce que la réaction la plus lente est la première réaction $HS^- + S_8 \rightarrow HS_9^-$, en présence de soufre solide on peut simplement écrire :

$$-\frac{d\Sigma[H_2S]}{dt} = k'.\Sigma[H_2S].[S_8] = k.\Sigma[H_2S].$$

Mesures électrochimiques. — L'équilibre chimique entre hydrogène sulfuré, soufre élémentaire et ions polysulfurés est donc atteint assez rapidement même à basse concentration. Du point de vue électrochimique les potentiels mesurés en fin de réaction correspondent bien à ceux que l'on peut calculer à l'équilibre du système H_2S-S_8-H_2O (4), (*voir* tableau II). Dans l'expérience n° 3 le potentiel mesuré dépend de l'agitation. Quand l'agitation est forte, la valeur est proche de celle que l'on calcule à l'équilibre, ce qui correspond au fait que quand $\Sigma[S]$ est faible les espèces électroactives polysulfurées ne sont plus en concentration suffisante pour imposer un potentiel stable à l'électrode de platine.

(*) Séance du 28 mars 1977.
(1) Contribution IPG NS n° 240.

(2) D. Peschanski et G. Valensi, *J. Chim. Phys.*, 46, 1949, p. 602-619.
(3) N. Hartler, J. Libert et A. Teder, *I. Ec. Process Design Dev.*, 6, 1967, p. 398-406.
(4) J. Boulègue et G. Michard, *Comptes rendus*, 277, série D, 1973, p. 2613.
(5) A. Teder, *Acta Chem. Scand.*, 25, 1971, p. 1722-1728.
(6) J. Boulègue et G. Michard, *Comptes rendus*, 278, série D, 1974, p. 805.
(7) R. E. Davis, in *Survey of Progress in Chemistry*, Academic Press, 2, 1964, p. 189-235.
(8) J. L. Kice, in *Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry*, M. Dekker, 1, 1971, p. 153-207.

Laboratoire
de Géochimie des Eaux,
Laboratoire
de Géochimie et Cosmochimie,
C.N.R.S. L.A. 196,
Université Paris VII,
2, *place Jussieu,*
75221 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE PHYSIQUE MINÉRALE. – *Spectres Raman de résonance des oxalates complexes du* Fe (III). Note (*) de **Mohsen Jaber, François Bertin, Germaine Thomas-David** et **Marie-Thérèse Forel**, présentée par M. Georges Champetier.

Les spectres Raman du trioxalatoferrate (III) ont été enregistrés en solution et à l'état cristallisé. La comparaison en fréquence et intensité, avec les spectres de vibration infrarouge et Raman de trioxalates incolores, met en évidence un phénomène de résonance Raman.

Raman spectra of iron (III) *trisoxalate have been recorded in aqueous solution and solid state. The comparison in frequency and intensity, with the infrared and Raman vibrational spectra of colourless trisoxalato complexes, shows direct evidence of resonance Raman.*

Si les études des oxalates complexes incolores par spectrométrie infrarouge et Raman sont nombreuses, les oxalates complexes colorés considérés trop absorbants dans l'ultraviolet ou le visible, n'ont été examinés jusqu'ici que par infrarouge, à l'état solide. Seul Gouteron ([1]) dans une publication récente, décrit les spectres de diffusion des oxalates complexes de Rh et de Ir obtenus avec une raie excitatrice de longueur d'onde située en dehors de la région d'absorption des composés. Pour l'oxalate complexe du Fe (III) il note une altération très rapide du produit, aussi bien en solution qu'à l'état cristallisé, qui interdit l'obtention de spectres de diffusion.

Dans le cadre d'un travail concernant l'application de la spectrométrie infrarouge et Raman à l'étude des équilibres complexes en solution aqueuse ([2]), nous avons pu obtenir les spectres de diffusion des oxalatoferrates sur toute la gamme d'acidité possible. Ces spectres sont enregistrés en utilisant la raie excitatrice du laser à argon ionisé situé à 488 nm. Le faisceau laser est focalisé sur un tube capillaire en quartz dans lequel l'échantillon circule d'une façon continue et n'est pratiquement pas décomposé dans le faisceau. Nous avons pu aussi enregistrer le spectre de gros cristaux de $Na_3Fe(C_2O_4)_3$, 3 H_2O avec le dispositif retro-Raman, et la raie excitatrice située à 514,5 nm.

Nous suivons l'évolution des spectres Raman des solutions d'acide oxalique et de $FeCl_3$ en fonction de l'acidité du milieu et du rapport t = métal/coordinat égal à 1, 1/2 ou 1/3 pour une concentration 0,50 M en coordinat. Cette étude confirme la formation des trois complexes successifs : $Fe(C_2O_4)^+$, $Fe(C_2O_4)_2^-$ et $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$, mis en évidence dans des travaux antérieurs [([3])-([5])], par d'autres méthodes : polarographie, potentiométrie et spectrométrie ultraviolette, visible, etc.

Nous présentons sur le tableau, (colonnes 4 et 5), les bandes infrarouges et Raman de l'espèce $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ en solution (spectres enregistrés pour un rapport $t = 1/3$ et à pH = 2,8), ainsi que le spectre Raman du composé $Na_3Fe(C_2O_4)_3$, 3 H_2O cristallisé (colonne 6). Ce tableau comporte, pour comparaison, les fréquences infrarouges obtenues pour $K_3Fe(C_2O_4)_3$, 3 H_2O cristallisé (colonne 2) et celles du spectre Raman du composé incolore $K_3Al(C_2O_4)_3$ en solution (2) (colonne 1) comparable aux complexes trioxalates incolores étudiés pour d'autres ions trivalents [([1]), ([7])-([15])].

La colonne 3 présente les attributions données par Gouteron et Vaisserman, dans l'hypothèse généralement admise que les trioxalates complexes des ions trivalents ont la symétrie D_3 ([6]). Pour ce groupe, les vibrations de type A_1 et E sont actives en diffusion, A_2 et E étant actives en absorption.

TABLEAU

Fréquences infrarouge et Raman du complexe trioxalate de Fe (III)

([a])	([b])			([c]) infrarouge	([c]) Raman	([d])
1 746 F		A_1			1 729 TF	1 738 F
1 723 ép	1 712 F	E		1 710 F	1 705 ép	
1 688 F	1 682 F	E	ν (C = O)	1 680 F		
	1 647 F	A_2				
				1 460 ?		1 463 F
1 429 TF		A_1				
1 408 ép	1 390 F	E		1 395 F	1 399 ([e]) m	1 394 F
1 273 tf	1 270 F	E	ν (C – O)			
	1 255 F	A_2		1 255 m	*1 257* ([e]) F	1 258 F
918 F	ép	A_1		930 ép	903 m	901 m
	892 F	E	ν (C – C)	890 m		
859 f					855 f	855 f
811 ([f]) f	803	E		800 m		
	790	A_2	δ (O – C = O)		*795* ([e]) f	797 f
608 ([f]) ép	580 m	E_1				
583 F		A_1	ν (M – O)		560 TF	562 F
	532 F	E			537 ([e]) ép	536 f
	500 F				503 tf	
473 f						
430 ?					430 ?	411 ép
			Déformation des cycles et vibrations M – O			400 F
						390 ép
369 m	365 m				358 ([e]) f	
	346 F					
	328 m				249 TF	256 m
270 f	217 m					
	190					
	144		Vibrations externes			
	120					

([a]) Fréquences Raman de Al $(C_2O_4)_3^{3-}$ en solution [(1), (2), (14)].
([b]) Fréquences infrarouges de $K_3Fe(C_2O_4)_3$, 3 H_2O solide et attributions [(1), (14)].
([c]) Fréquences de vibration de Fe $(C_2O_4)_3^{3-}$ en solution.
([d]) Fréquences Raman de $Na_3Fe(C_2O_4)_3$, 3 H_2O solide.
([e]) Bandes dépolarisées.
([f]) Observées par nous (2).
TF, très forte; F, forte; m, moyenne; f, faible; tf, très faible; ép, épaule.

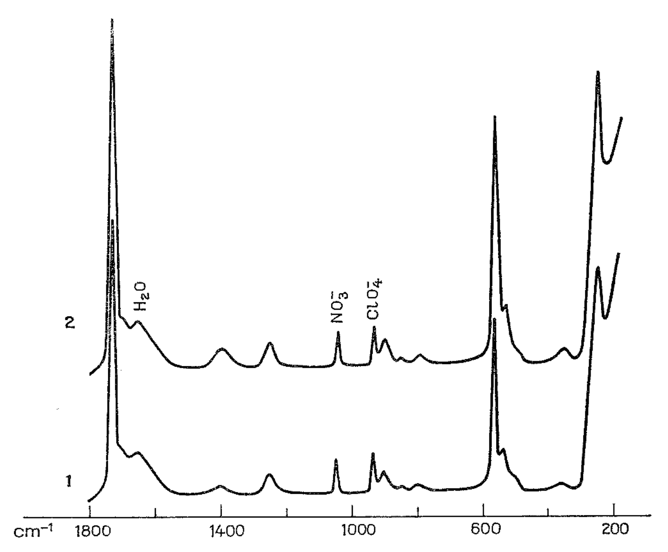
En comparant le spectre Raman du complexe Fe $(C_2O_4)_3^{3-}$ en solution au spectre infrarouge du composé $K_3Fe(C_2O_4)_3$, 3 H_2O et au spectre de diffusion Raman du composé Al $(C_2O_4)_3^{3-}$ en solution, on aboutit aux observations suivantes :

– sur les spectres Raman que nous avons obtenus, il apparaît deux bandes dépolarisées situées à 1 257 et 795 cm^{-1} attribuées aux modes ν (C – O) et δ (OCO) de type A_2 normalement interdite en Raman classique;

– les bandes Raman de type A_1 situées à 1 729, 560 et 249 cm^{-1} subissent une augmentation d'intensité considérable (*fig.*). Par contre les bandes 1 399 et 358 cm^{-1} de type E

subissent le phénomène inverse. Cette variation d'intensité des bandes et l'apparition de deux bandes interdites en Raman classique, sont probablement la traduction d'un phénomène de Raman de résonance.

Nous avons étudié l'évolution de l'intensité des bandes du spectre Raman en solution aqueuse en fonction de la longueur d'onde de la raie excitatrice du laser, en introduisant dans la solution un étalon interne sous forme d'ions ClO_4^- et NO_3^-; nous utilisons les raies excitatrices à 514,5; 488,0; 476,5 et 457,9 nm du laser à argon ionisé.



Spectres Raman d'une solution d'oxalatoferrate $t = 1/3$ $Co_x = 0{,}50$ M et à pH = 2,8 enregistrés avec deux raies excitatrices d'un laser à argon ionisé. 1, raie 514,5 nm; 2, raie 457,9 nm.

L'examen des spectres obtenus sur des solutions à concentration fixe en $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ ($t = 1/3$, pH 2,8) montre une modification importante de l'intensité relative de certaines bandes. En tenant compte de la réponse de l'appareil et des effets d'absorption des faisceaux diffusés dans l'échantillon, en fonction de la fréquence, nous observons une augmentation de l'intensité de la plupart des bandes quand la longueur d'onde de la radiation excitatrice tend vers le maximum de la bande d'absorption du spectre ultraviolet visible de l'échantillon situé vers 260 nm.

On remarque par exemple que l'intensité mesurée des bandes 249, 358, 560 et 1 729 cm^{-1} passe respectivement de 2,4; 0,1; 4,2; 6,7 à 3,9; 0,3; 5,8 et 8,3, quand on remplace la raie 514,5 par celle à 457,9 nm. Nous représentons dans la figure les spectres d'une solution de $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ obtenus, en utilisant les raies 514,5 et 457,9 nm, rapportés à la même intensité des bandes étalons de NO_3^- et ClO_4^- situées respectivement à 1 050 et 936 cm^{-1}.

Nous nous attachons actuellement à l'exploitation des résultats obtenus tant pour le trioxalate de fer : $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ que pour les espèces $Fe(C_2O_4)^+$ et $Fe(C_2O_4)_2^-$ également identifiées en solution et dont les spectres subissent des modifications comparables quand la longueur d'onde de la raie excitatrice varie.

(*) Séance du 14 mars 1977.

([1]) J. GOUTERON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, (1), 1976, p. 55-61.
([2]) M. JABER, *Thèse*, Lyon, 1975.
([3]) J. LAMBLING, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, p. 495-500.
([4]) A. K. BABKO et L. I. DUBOVENKO, *Zh. Obshc. Khim.*, 26, 1956, p. 660-668 et 992.
([5]) M. Kh. YAKULOV, V. V. Pal. CHEYSKU, M. M. MANSURON et V. A. KUVSHINOV, *Dokl. Akad. Nauk. Tadzh. S.S.R.*, 12, (12), 1969, p. 33-37.
([6]) P. HERPIN, *Thèse*, Paris, 1957.
([7]) F. DOUVILLE, C. DUVAL, et J. LECOMTE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1942, p. 848-870.
([8]) D. P. GRADON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3, 1956, p. 308-322.
([9]) M. J. SCHMELZ, T. MIYAZAWA, S. MIZUSHIMA, T. J. LANE et J. V. QUAGLIANO, *Spectrochim. Acta*, 9, 1957, p. 51-58.
([10]) J. FUJITA, N. NAKAMOTO et M. KOBAYASHI, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 1014-1015.
([11]) S. FRONAEUS et R. LARSSON, *Acta Chem. Scand.*, 14, 1960, p. 1364-68.
([12]) F. FUJITA, A. E. MARTELL et K. NAKAMOTO, *J. Chem. Phys.*, 36, (2), 1962, p. 324-331.
([13]) J. P. MATHIEU et H. POULET, *J. Chem. Phys.*, 59, 1962, p. 369-374.
([14]) J. VAISSERMANN, *Comptes rendus*, 270, série B, 1970, p. 948.
([15]) R. HESTER et R. PLANE, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 513.

M. J., F. B. et G. T. D. :
Laboratoire de Chimie analytique II,
Université Claude-Bernard, Lyon I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne;*

M. T. F. :
Laboratoire de Spectrométrie infrarouge
associé au C.N.R.S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE DES SOLIDES. — *Sur un nouvel oxyde double d'argent et de potassium :* K_3AgO_2. Note (*) de **Bernadette Lecart, Roger Joly, Jean-Pierre Manaud** et **Michel Devalette**, présentée par M. Henri Moureu.

L'étude du système argent-oxygène-potassium a permis de mettre en évidence une nouvelle phase K_3AgO_2 de symétrie orthorhombique et de groupe d'espace $P_{2_12_12_1}$ ($a = 12{,}30 \pm 0{,}02$ Å, $b = 12{,}30 \pm 0{,}02$ Å, $c = 13{,}48 \pm 0{,}03$ Å, $z = 16$). Son enthalpie standard de formation a été déterminée : $\Delta H_f^0 = -157{,}3$ kcal/mole.

The study of the silver-oxygen-potassium system has allowed us to isolate a new phase K_3AgO_2 *with orthorhombic symmetry and space group* $P_{2_12_12_1}$ ($a = 12.30$ (2) Å, $b = 12.30$ (2) Å, $c = 13.48$ (3) Å, $z = 16$). *The standard enthalpy of formation has been determined:* $\Delta H_f^0 = -157.3$ *kcal/mole.*

A notre connaissance, la seule phase décrite jusque-là dans le système potassium-oxygène-argent était KAgO, dont la préparation et l'étude radiocristallographique ont été effectuées par H. Sabrowsky et R. Hoppe [(1), (2)].

Une étude plus approfondie de ce système pour diverses valeurs du rapport K_2O/Ag a permis de confirmer l'existence de KAgO et de mettre en évidence une phase nouvelle de composition K_3AgO_2.

MÉTHODES DE PRÉPARATION. — L'élaboration de K_3AgO_2 peut être réalisée de deux manières :

— par chauffage à 450°C pendant 24 h d'un mélange en proportions stœchiométriques des oxydes K_2O et Ag_2O :

$$3K_2O + Ag_2O \rightarrow 2K_3AgO_2.$$

Pour éviter l'action de H_2O et CO_2 atmosphériques auxquels K_2O est très sensible, les produits de réaction sont introduits dans des tubes d'argent eux-mêmes scellés sous vide dans des tubes de verre « pyrex »;

— par action de K_2O sur l'argent métallique pulvérulent selon le schéma réactionnel

$$2K_2O + Ag \rightarrow K_3AgO_2 + K\nearrow.$$

L'appareillage utilisé est semblable au précédent, mais le tube de verre doit être suffisamment long ici pour que son extrémité soit à température ambiante de manière à permettre la condensation du potassium métallique formé. La réaction débute à 500°C sous vide et à 550°C sous courant de gaz inerte :

Si l'interaction des oxydes peut permettre d'obtenir soit KAgO soit K_3AgO_2, la réaction de K_2O sur l'argent conduit exclusivement à la formation de K_3AgO_2.

L'utilisation de l'argent comme support réactionnel paraît *a priori* surprenante, mais s'explique par le fait qu'il constituait jusqu'alors le seul matériau relativement inerte vis-à-vis de K_2O solide. Nous avons constaté au cours de nos expériences que le potassium volatilisé se dissolvait notablement dans l'argent du container.

CARACTÈRES STRUCTURAUX ET PROPRIÉTÉS. — Nous avons préparé des monocristaux de K_3AgO_2 par chauffage pendant 600 h d'un mélange de K_2O et de Ag_2O.

Les cristaux obtenus sont incolores, mais brunissent rapidement à la lumière.

Les clichés de Weissenberg et de Bragg ont permis de préciser la symétrie cristalline orthorhombique (groupe d'espace $P_{2_12_12_1}$) et les paramètres. Ceux-ci ont été affinés par indexation du spectre de poudre :

$$a = 12{,}30 \pm 0{,}02\,\text{Å}, \qquad b = 12{,}30 \pm 0{,}02\,\text{Å}, \qquad c = 13{,}48 \pm 0{,}03\,\text{Å}.$$

La densité ($d = 3{,}45 \pm 0{,}07$) obtenue par pycnométrie dans l'orthophtalate de diéthyle est en accord semble-t-il avec la densité calculée ($d = 3{,}35$) pour 16 motifs K_3AgO_2 par maille. La structure de cette phase, en cours d'étude, fera l'objet d'une publication ultérieure.

Sous forme pulvérulente K_3AgO_2 est de couleur beige clair; très hygroscopique il s'hydrolyse rapidement à température ambiante. A 500°C sous une pression partielle de vapeur d'eau de 30 mbar, l'hydrolyse conduit à la formation de potasse, d'argent métallique et d'oxygène selon la réaction

$$4\,K_3AgO_2 + 6\,H_2O \rightarrow 12\,KOH + 4\,Ag + O_2\nearrow.$$

En effet l'argent métallique ne comporte pas de caractère réducteur très marqué et ses oxydes sont instables même à basse température.

Il était intéressant de noter que la formation de K_3AgO_2 à partir de K_2O et d'argent métallique résultait de l'oxydation de celui-ci et de la réduction simultanée d'une partie de l'oxyde de potassium, ce qui laissait supposer une grande stabilité de l'oxyde double obtenu. Cette remarque nous a incités à déterminer l'enthalpie de formation de K_3AgO_2.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un calorimètre « LKB 8700 » équipé d'une cellule de 100 cm^3. Les enthalpies de dissolution enregistrées étaient ensuite simulées électriquement. Les valeurs mesurées ont permis de calculer l'enthalpie de formation dans les conditions standards de K_3AgO_2 et de confirmer en outre celle de K_2O publiée antérieurement par E. Rengade ($\Delta H^0_{f K_2O} = -86{,}8$ kcal/mole) (3).

Les enthalpies de formation standards à 298 K sont les suivantes :

– pour K_2AgO_2, $\Delta H^\circ_f = -157{,}3$ kcal/mole;

– pour K_2O, $\Delta H^\circ_f = -87{,}4$ kcal/mole.

CONCLUSIONS. – L'étude du système argent-oxygène-potassium a permis d'isoler une nouvelle phase K_3AgO_2 et de souligner la grande réactivité du monoxyde de potassium solide vis-à-vis de l'argent, considéré jusqu'alors comme inerte. La stabilité de K_3AgO_2 est confirmée par la valeur élevée de son enthalpie standard de formation.

(*) Séance du 14 mars 1977.

(1) H. SABROWSKY et R. HOPPE, *Naturwiss.*, 53, 1966, p. 501.
(2) H. SABROWSKY et R. HOPPE, *Z. anorg. allg. Chem.*, 358, 1968, p. 241.
(3) E. RENGADE, *Bull. Soc. Chim.*, 4, 1908, p. 194.

B. L., J.-P. M. et M. D. :
Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence Cedex;*

R. J. :
Laboratoire de Chimie minérale
I.N.S.A.,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE DES SOLIDES. — *Études cristallochimique et diélectrique de la solution solide* $Na_{0,98}Li_{0,02}(Nb_{1-x}Ta_x)O_3$ $(0 \leq x \leq 1)$. Note (*) de **Serge Métayer †, Régnault Von der Mühll, Jean Ravez** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Henri Moureu.

La substitution du niobium par le tantale dans $Na_{0,98}Li_{0,02}NbO_3$ a permis de mettre en évidence une solution solide $Na_{0,98}Li_{0,02}(Nb_{1-x}Ta_x)O_3$ $(0 \leq x \leq 1)$ de structure dérivée de celle de la perovskite. Celle-ci comporte des propriétés ferroélectriques. L'abaissement de la température de Curie de 575 à 186 K permet d'envisager d'éventuelles applications en piézoélectricité, pyroélectricité, électrooptique et ferroélasticité.

A solid solution with formula $Na_{0,98}Li_{0,02}(Nb_{1-x}Ta_x)O_3$ $(0 \leq x \leq 1)$ *and a perovskite-like structure has been prepared by substitution of niobium by tantalum in* $Na_{0,98}Li_{0,02}NbO_3$. *The ferroelectric Curie point decreases from* 575 *to* 186 K. *Piezoelectric, pyroelectric, electrooptic and ferroelastic applications may be expected.*

Les phases de structure dérivée de la perovskite possèdent souvent des propriétés intéressantes en ferroélectricité, pyroélectricité, électrooptique et ferroélasticité. La plupart comportent alors des ions Pb^{2+} en site A (PZT, PLZT). L'obtention des céramiques correspondantes pose des problèmes liés à la volatilité de l'oxyde de plomb.

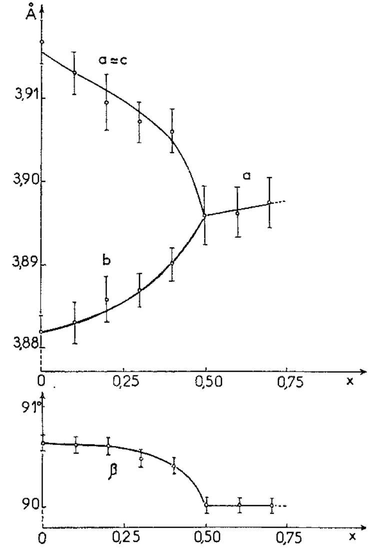


Fig. 1. — Évolution à 300 K des paramètres de la maille élémentaire avec x.

Nous nous proposons d'étudier ici de telles céramiques exemptes de plomb. Dans un premier temps notre choix s'est porté sur des matériaux dérivés de $NaNbO_3$. Les cristaux de niobate de sodium possèdent à 300 K des propriétés antiferroélectriques ($T_C = 633$ K) [1]. Une étude du système $NaNbO_3$-$NaTaO_3$ avait mis en évidence deux solutions solides de composition $Na(Nb_{1-x}Ta_x)O_3$ et présentant des transitions respectivement antiferroélectrique - paraélectrique ($T_C > 300$ K) pour $0 \leq x < 0,55$, et ferroélectrique - paraélectrique ($T_C < 300$ K) pour $0,55 \leq x < 1$ [2]. Ainsi à tempéra-

ture ordinaire aucun cristal de niobotantalate de sodium n'est-il ferroélectrique. De son côté N. N. Kraïnik avait montré qu'une faible substitution du sodium par le lithium dans $NaNbO_3$ entraînait l'apparition d'une phase ferroélectrique pour la solution solide $Na_{1-y}Li_yNbO_3$ ($0,005 \leqq y \leqq 0,02$), T_C évoluant de 621 K ($y = 0,005$) à 573 K ($y = 0,02$) [3].

Nous nous sommes proposé de remplacer le niobium par le tantale dans $Na_{0,98}Li_{0,02}NbO_3$, en vue d'abaisser le point de Curie de manière à obtenir des produits utilisables dans une large gamme de température, en vue d'applications piézo électriques (T_C élevé) ou pyroélectriques, électrooptiques et ferroélastiques (T_C voisin de 300 K).

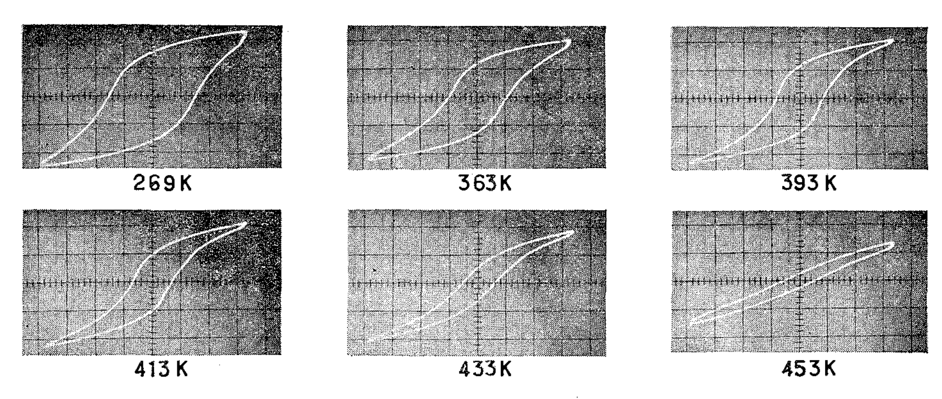


Fig. 2. — Cycles d'hystérésis obtenus pour $x = 0,35$ à diverses températures ($T_C = 423$ K), (33 kV.cm^{-1}, 50 Hz).

ÉTUDE CRISTALLOCHIMIQUE. — Les niobotantalates de sodium-lithium ont été obtenus par la réaction suivante :

$$(1-x)\,Nb_2O_5 + x\,Ta_2O_5 + 0,98\,Na_2CO_3 + 0,02\,Li_2CO_3$$
$$\rightarrow 2\,Na_{0,98}Li_{0,02}(Nb_{1-x}Ta_x)\,O_3 + CO_2^{\nearrow}.$$

Les mélanges finement broyés sont calcinés à 1 000 K, puis portés à 1 550 K. Le départ de CO_2 est contrôlé par pesée.

Une étude radiocristallographique a permis de mettre en évidence une solution solide $Na_{0,98}Li_{0,02}(Nb_{1-x}Ta_x)\,O_3$ ($0 \leqq x \leqq 1$) de structure dérivée de celle de la perovskite. La figure 1 donne la variation des paramètres de la maille élémentaire. Pour $0 \leqq x < 0,50$ le spectre X a été indexé dans le système monoclinique. La distorsion observée pour $Na_{0,98}Li_{0,02}NbO_3$ diminue lorsque x croît. Lorsque $0,50 \leqq x \leqq 1$ la symétrie semble cubique. Nos moyens d'investigation sur poudre n'ont pas permis de déceler la distorsion monoclinique antérieurement annoncée pour les phases riches en tantale [[2], [4]].

ÉTUDE DIÉLECTRIQUE. — L'étude de la variation thermique de ε_r' sur céramique a permis la mise en évidence d'un maximum indépendant de la fréquence, ce qui exclut la présence de relaxations dipolaires de type Debye. La présence de cycles d'hystérésis polarisation-champ électrique implique l'existence de transitions ferroélectriques - paraélectriques (*fig.* 2).

Il apparaît par ailleurs une hystérèse thermique ΔT très importante (*fig.* 3) entre les températures des maximums de $\varepsilon'_r = f(T)$ obtenues au cours de la chauffe et du refroidissement. La figure 4 montre que la valeur de ΔT comporte un maximum pour $x = 0{,}30$ ($\Delta T \simeq 75$ K). Ce résultat assez exceptionnel est indépendant des traitements thermiques

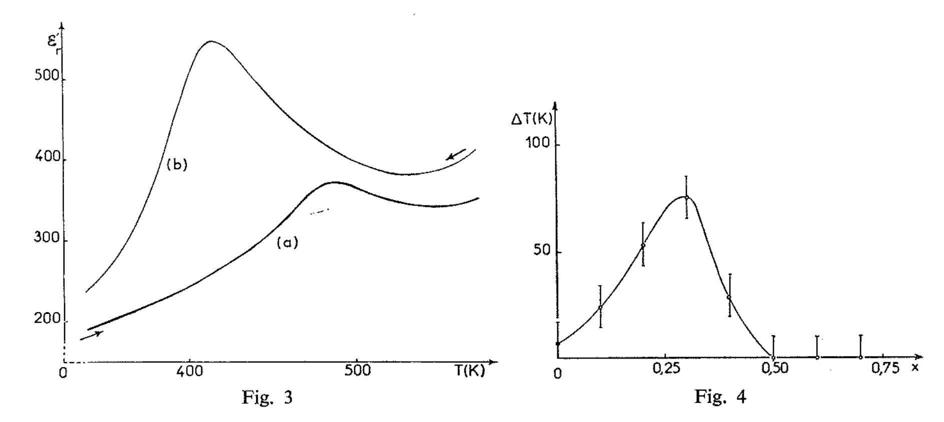


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Variation thermique de ε'_r avec la chauffe (*a*) et au refroidissement (*b*) pour la céramique de composition $x = 0{,}30$.

Fig. 4. — Variation de l'hystérèse thermique ΔT en fonction de la composition.

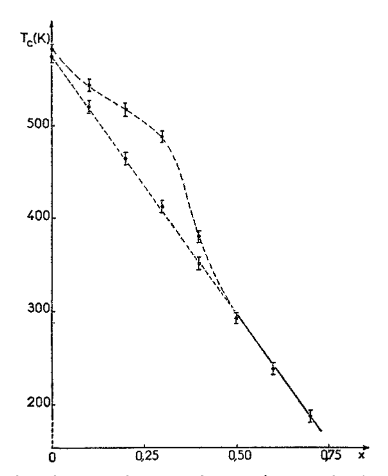


Fig. 5. — Variation des températures des maximums de ε'_r avec la composition.

préalables, de la nature des cellules de mesure et de la fréquence, il semble lié à l'existence de domaines de composition légèrement différente.

La figure 5 donne la variation de T_C avec la composition. Nous avons reporté, lorsqu'elles diffèrent, les températures des maximums de ε'_r à la chauffe et au refroidissement. La température de Curie obtenue pour $x = 0{,}50$ ($T_C = 291 \pm 5$ K) correspond également à la disparition des phénomènes d'hystérèse thermique. Pour $x > 0{,}50$ la transition passe du premier au second ordre, elle coïncide sans doute avec un point tricritique ([5]).

DISCUSSION. — La valeur de T_C décroît lorsque le taux en tantale augmente, résultat lié à la diminution du degré de covalence des liaisons M – O (M = Nb, Ta) ([6]). Les figures 1 et 5 montrent que le passage de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique correspond à la disparition de la distorsion du réseau.

La largeur des pics de ε'_r (*fig.* 4) et la subsistance de cycles d'hystérésis au-dessus de T_C correspondant à une queue de polarisation spontanée dans la région paraélectrique (*fig.* 2) caractérisent une transition de phase diffuse.

La maille antiferroélectrique du niobate de sodium comporte huit motifs $NaNbO_3$ dont les moments dipolaires sont disposés antiparallèlement ([2]). Le remplacement de Na^+ par Li^+ de taille très inférieure ($r_{Na^+} = 1{,}02$ Å; $r_{Li^+} = 0{,}74$ Å en coordinence 6) introduit une certaine dissymétrie du réseau cristallin, vraisemblablement responsable de la polarisation spontanée ([7]). Celle-ci s'atténue par remplacement du niobium par le tantale.

Ce travail a donc permis de préparer une nouvelle solution solide ferroélectrique de structure dérivée de la perovskite pour laquelle T_C varie de 575 à 186 K. Son intérêt réside dans la possibilité de moduler à température ambiante les caractéristiques physiques suivantes : ε'_r, le coefficient pyroélectrique p, P_S, le coefficient de couplage piézoélectrique k, le coefficient électrooptique r et le champ de couplage ferroélastique - ferroélectrique $E_{coupl.}$ en fonction d'éventuelles applications.

(*) Séance du 21 mars 1977.

(1) H. D. MEGAW, *Ferroelectrics*, 7, 1974, p. 87.
(2) H. IWASAKI et T. IKEDA, *J. Phys. Soc. Japan*, 18, 1963, p. 157.
(3) N. N. KRAÏNIK, *Bull. Acad. Sc. U.R.S.S.*, Phys. Ser., 22, 1958, p. 1486.
(4) I. H. ISMAILZADE, *Kristallographiya*, 4, 1959, p. 417.
(5) L. GODEFROY, G. CHANUSSOT et J. C. TOLEDANO, Communications privées.
(6) M. POUCHARD, J. P. CHAMINADE, A. PERRON, J. RAVEZ et P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, 14, 1975, p. 274.
(7) R. D. SHANNON et C. T. PREWITT, *Acta Cryst.*, B 25, 1959, p. 925.

Laboratoire de Chimie du Solide
du C.N.R.S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence Cedex.*

MÉTALLURGIE. — *Le système aluminium-nickel* (II) *: sur l'évolution des paramètres caractéristiques de la résonance magnétique nucléaire de* ^{27}Al *dans la série des aluminiures de nickel.* Note (*) de **Jacqueline Crousier, Jean-Pierre Crousier, Émile-Jean Vincent** et **Roland Streiff**, présentée par M. Paul Bastien.

L'évolution des paramètres caractéristiques de la résonance magnétique nucléaire (le déplacement de Knight, la largeur de raie et l'intensité) a été suivie sur une série d'alliages aluminium-nickel de 10 à 70 % de nickel. Le déplacement de Knight de Ni_2Al_3 a ainsi été mesuré pour la première fois et trouvé égal à 0,149 %. Nous avons d'autre part déterminé celui de NiAl qui a été trouvé indépendant de la composition de cet alliage. Enfin, les largeurs de raies ont également été mesurées (5,7 Gs pour Ni_2Al_3 et 4,6 Gs pour NiAl équiatomique).

The evolution of the NMR characteristics (Knight shift, line width) was followed throughout a series of aluminum-nickel alloys with a composition varying from 10 *to* 70 % Ni *atoms. The Knight shift of the intermetallic compounds* Ni_2Al_3 *has been determined for the first time, and been found equal to* 0.149 %. *Otherwise we have determined that of the phase* NiAl *which was independent of the composition of these compound. Finally we have also determined the line width:* 5,7 Gs, *and* 4,6 Gs *respectively for* Ni_2Al_3 *and* NiAl *at the equiatomic composition.*

Entreprenant d'étudier la diffusion de l'aluminium dans les différents aluminiures de nickel, par RMN, nous avons été amenés à suivre l'évolution des paramètres caractéristiques de la résonance magnétique nucléaire à savoir : le déplacement de Knight, la largeur de raie et son intensité, sur une série d'alliages aluminium-nickel dont les concentrations atomiques en nickel varient de 10 % à 70 %.

La résonance ^{27}Al est observée à la température ambiante sur un appareil « Varian » à bande large et en travaillant aux fréquences de 7, 8, 12 et 13,4 MHz.

Les alliages sont obtenus à partir de métaux très purs par fusion sous hélium dans un four à induction. Ils subissent ensuite une homogénéisation par recuit. Ils sont enfin broyés, la faible profondeur de pénétration du champ de radiofréquence dans le métal rendant indispensable l'utilisation de poudres très divisées, la dimension des grains devant être inférieure à 50 μ.

La composition en pour-cent atomique des alliages est donnée dans le tableau ci-après. La presque totalité du diagramme de phase est décrite par notre série d'échantillons.

LE DÉPLACEMENT DE KNIGHT dans les différents échantillons est donné dans le tableau suivant :

Pour les échantillons de 1 à 6 nous observons un déplacement à peu près constant de la même valeur que celui de ^{27}Al pur (0,158 %). Nous n'avons pu mettre en évidence ni dans la série 1, 2 et 3, ni dans la série 4 et 5, de dédoublement de la raie comme on pouvait l'attendre pour des échantillons dont le caractère diphasé prévu par le diagramme de phases a été vérifié par diffraction X. Cette absence de dédoublement de raie doit être due au fait que la différence entre les 2 déplacements de Knight est trop faible, en tout cas inférieure à la largeur de raie.

Pour les échantillons 7 à 12, correspondants à la phase NiAl, nous observons une diminution très importante de ce déplacement de Knight (0,054 % ± 0,03). Ce dernier est indépendant de la composition à l'intérieur de la phase NiAl.

TABLEAU

N° échantillon	1	2	3		4	5	6
Ni (% atomique)	10	15	20		28	33	39
Al (% atomique)	90	85	80		72	67	61
▲ de Knight	0,158	0,154	0,158		0,154	0,154	0,149
Largeur de raie	7,3	7,4	7,2		7,3	7	5,7
	biphasé $Al/NiAl_3$			25/75 $NiAl_3$ Ortho.	biphasé $NiAl_3/Ni_2Al_3$		Ni_2Al_3 Hexag.

N° échantillon	7	8	9	10	11	12	13	14	
Ni (%) atomique)	46	48	50	52	56	58	65	70	
Al (% atomique)	54	52	50	48	44	42	35	30	
▲ de Knight	0,054	0,053	0,055	0,054	0,055	0,053	0,049	0,049	
Largeur de raie	5,1	4,8	4,9	4,9	6	5,9	7	7	
	monophasé NiAl C. C.						biphasé $NiAl/Ni_3Al$		75/25 Ni_3Al C. f. C.

Pour les échantillons 13 et 14, dans la zone diphasée NiAl$-Ni_3Al$, nous observons un dédoublement de la raie de résonance, mais il nous a été impossible de séparer les deux raies pour déterminer le déplacement des atomes ^{27}Al engagés dans les deux phases différentes. Le déplacement de ^{27}Al dans Ni_3Al a été mesuré par Seitchik (^{2}), il est de 0,04 %, donc peu différent de celui de ^{27}Al dans NiAl (0,054 %). Celui mesuré pour notre courbe enregistrée est 0,049 %, valeur intermédiaire entre les deux précédentes.

Dans la phase Ni$-$Al, le déplacement de la fréquence de résonance de ^{27}Al est anormalement faible, de l'ordre de 1/3 de celui observé pour le métal pur. Le déplacement est proportionnel à la densité des états au niveau de Fermi et à la densité des électrons *s* restant sur le site aluminium (^{3}). Seitchik et Walmsley (^{4}) ont montré, à partir de mesure de chaleur spécifique électronique et de susceptibilité magnétique, que c'est le deuxième facteur, petit dans le cas de NiAl, qui est à l'origine du faible déplacement de Knight observé.

Par ailleurs, cette explication est en accord avec le modèle proposé par Engel et par Brewer (^{5}) pour prévoir les structures cristallines stables pour les métaux et alliages. Selon ce modèle, c'est la structure ayant le moins d'électrons *d* célibataires qui doit être favorisée. Il faut donc que le plus grand nombre possible d'électrons soient transférés de l'aluminium vers la bande *d* du nickel, ne laissant sur l'aluminium que la quantité d'électrons *s* et *p* — qui, d'après ce modèle, interviennent seuls dans la structure — nécessaire pour former la structure CsCl qui est celle de NiAl. La configuration de NiAl est alors $3\,d^{10}\,(s, p)^{1,5}$, qui correspond pour le nombre d'électrons $(s+p)^n$ au domaine convenable pour cette structure ($1 < n < 1{,}5$).

La largeur de raie est donnée par la largeur pic à pic de la dérivée de la raie d'absorption. Pour une série d'échantillons, à largeur de raie constante, la différence entre le maximum et le minimum de cette même courbe dérivée de la raie d'absorption est prise comme valeur de l'intensité.

Les largeurs de raies mesurées en fonction de la composition des alliages sont rapportées dans le même tableau que les déplacements de Knight.

Nous constatons que pour les échantillons 1, 2, 3, 4 et 5 la largeur de raie diffère peu de celle de l'aluminium pur (7,5 Gs). Pour l'échantillon 6, correspondant au composé défini Ni_2Al_3 de structure hexagonale, on observe un rétrécissement très net de la raie, mais aussi une diminution très importante de l'intensité qui n'atteint pas les 2/100 de l'intensité de l'aluminium pur.

Les échantillons 7 à 12 sont situés dans la zone correspondant à la phase NiAl de structure cubique centrée; on observe un important rétrécissement de la raie d'absorption qui passe de 7,5 Gs pour l'aluminium pur à 4,6 Gs pour l'échantillon ayant la composition équiatomique en aluminium et nickel.

La largeur de raie théorique due à l'interaction dipolaire calculée par la formule de van Vleck dans le cas d'un échantillon polycristallin est 4,2 Gs d'après (^{6}), et comparable à la largeur mesurée (4,6 Gs). Nous pouvons en conclure que la largeur de la raie est presque uniquement due à l'interaction dipolaire. Le fait que la raie soit parfaitement symétrique et de forme gaussienne sont aussi en accord avec cette conclusion. Pour les autres échantillons pris dans cette phase, mais dont la composition s'éloigne de la stœchiométrie, nous observons un élargissement de la raie. Dans le cas des échantillons riches en nickel, il provient de la perturbation provoquée dans la symétrie cubique par les atomes

de nickel en excès. Dans le cas des échantillons riches en aluminium, cet élargissement est dû à la formation de lacunes provoquant ainsi des effets quadrupolaires du premier et deuxième ordre. Il convient de noter que dans ce cas, l'élargissement de raie est accompagné d'une diminution de l'intensité.

Ainsi, pour les échantillons de la phase Ni-Al, l'intensité est maximale pour la composition équiatomique; pour les échantillons riches en aluminium, l'intensité de la raie observée est inférieure au 9/35 de la raie unité, ce qui montre que, dans ce cas, il y a un effet quadrupolaire du deuxième ordre. Ce résultat est en accord avec les mesures de West ([6]) et de Miyatani ([7]).

En conclusion, cette étude nous a permis de suivre, par la mesure des paramètres caractéristiques des raies de résonance et de leur variation, l'évolution de la structure cristallographique des différents aluminiures existant dans le système Al-Ni. Pour les composés au voisinage de 50-50 en atomes, on a pu, par la mesure de la largeur des raies, appréhender les types de défauts, intervenant par rapport à la structure cubique du composé équiatomique. La variation de l'intensité de la raie est venue confirmer ces conclusions par la mise en évidence de l'existence d'effet quadrupolaire du second ordre dans le cas des composés s'écartant de la stœchiométrie.

(*) Séance du 28 février 1977.

([1]) *Pour:* le système aluminium-nickel I, *voir Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 721.
([2]) J. A. Sertchik et R. H. Walmsley, *Phys. Rev.*, 137, 1965, p. 143.
([3]) T. J. Rowland, *Progress in Material Science*, éd. Chalmers et coll., Pergamon Press Inc., 9, 1961.
([4]) J. A. Sertchik et R. M. Walmsley, *Phys. Rev.*, 1963, 131, p. 1473.
([5]) W. Hume-Rothery, *Progress in Material Science*, éd. Chalmers et coll., Pergamon Press Inc., New York, XIII, 1967.
([6]) G. W. West, *Phil. Mag.*, 9, 1964, p. 979.
([7]) K. Miyatani et S. Iida, *J. Phys. Soc., Japan*, 25, 4, 1968, p. 1008.

J. C., J.-P. C. et R. S. :
Laboratoire
de Chimie des Matériaux,
Équipe de Chimie métallurgique,
Université de Provence,
13331 *Marseille Cedex;*

É.-J. V. :
Laboratoire
de Chimie organique physique,
Université Aix-Marseille (III),
13100 *Aix-en-Provence.*

CRISTALLOGRAPHIE SPECTROSCOPIQUE. — *Excitation monochromatique sélective des ions lanthanide trivalents dans la matrice cristalline du fluorure de cadmium. Étude des transitions* $^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ *de* Tb^{3+}. Note (*) de **Marguerite Bancie-Grillot**, **Ludmilia A. Bykovskaia**, **Roman I. Personov** et **Edmond Grillot**, présentée par M. Jean Wyart.

Les spectres de fluorescence réalisés sous diverses excitations monochromatiques lasers d'un même cristal de fluorure de cadmium contenant des ions lanthanide trivalents présentent d'importantes différences dans l'intensité relative des raies. On peut ainsi séparer les effets de centres de symétries différentes comme il apparaît ici pour l'ion terbium Tb^{3+}.

For the same cadmium fluoride crystals containing trivalent lanthanide ions, the fluorescence spectra recorded under various monochromatic laser excitations show important differences concerning the relative intensities of the lines. This way, it becomes possible to separate the effects of centers with different symmetries, as appears here for Tb^{3+}.

Dans plusieurs publications précédentes, et notamment celles concernant les transitions $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ de Er^{3+} ([1]), $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ de Yb^{3+} ([2]) et $^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ (j de 0 à 6) de Tb^{3+} ([3]), on a montré que, dans un même cristal de fluorure de cadmium, chaque sorte d'ions lanthanide trivalents introduits constitue le plus souvent plusieurs types de centres dont les spectres de raies s'entremêlent. Ces spectres d'absorption ou de fluorescence sous l'excitation d'une lampe à mercure sont très difficilement interprétables. L'excitation sélective par des faisceaux monochromatiques de diverses fréquences doit permettre une meilleure interprétation de tels spectres où se superposent les participations de plusieurs centres. Elle a en effet permis de faire apparaître une structure fine ([4]) dans les larges bandes de fluorescence, de phosphorescence ou d'absorption de molécules organiques.

Nous avons ainsi repris l'étude ([3]) des sept transitions $^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ de Tb^{3+} dans un monocristal de composition $CdF_2 + 1\,\%\,TbF_3$ refroidi à 4,2 K soumis à des excitations sélectives de lasers. La cristallogenèse de l'échantillon considéré a été réalisée autant que possible à l'abri de l'oxygène pour tenter de n'y faire seulement apparaître que des centres Tb^{3+} de symétrie quadratique C_{4v} due à la compensation de charge par des ions F^- dans les sites interstitiels immédiatement voisins. Sa fluorescence a été excitée de deux manières différentes, avec une puissance moyenne d'environ 20 mW/cm² : 1°, par la raie $\lambda = 4\,880$ Å d'un laser à argon peuplant directement et très efficacement le niveau $^5D_4$; 2°, par la raie ultraviolette $\lambda = 3\,371$ Å d'un laser à azote qui peuple un niveau bien supérieur de Tb^{3+}, probablement $^5D_1$. Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à double réseau d'ouverture 1 : 5, de dispersion inverse 5 Å/mm, donnant une résolution spectrale d'environ 0,2 Å dans le domaine de nos expériences.

Comme dans le cas des excitations cathodique ou ultraviolette habituelle ([3]), parmi les sept transitions $^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ de Tb^{3+}, celle pour $j = 5$ donne encore l'émission la plus intense; celles pour $j = 6$ et pour $j = 4$ le sont deux ou trois fois moins et les autres s'affaiblissent rapidement pour les valeurs décroissantes de j. Nous pouvons aujourd'hui préciser la position spectrale de ces dernières : entre 6 450 et 6 550 Å pour $j = 2$, entre 6 640 et 6 770 Å pour $j = 1$ et entre 6 800 et 6 860 Å pour $j = 0$. La plus grande dispersion de l'appareillage maintenant utilisé nous permet de distinguer dans les spectres de chaque

transition des raies fines attribuables à des processus purement électroniques et des bandes spectrales plus larges apparaissant comme des répétitions vibroniques. A titre d'exemple, la figure 1 reproduit le spectre obtenu pour $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, sous excitation du laser à azote.

Le cristal étant refroidi à 4,2 K, toutes les transitions partent du sous-niveau Stark inférieur de $^5D_4$. D'autre part pour $^7F_0$, il ne peut y avoir qu'un seul terme quelle que soit la symétrie des centres. Or la transition $^5D_4 \rightarrow {}^7F_0$ donne un spectre avec les trois

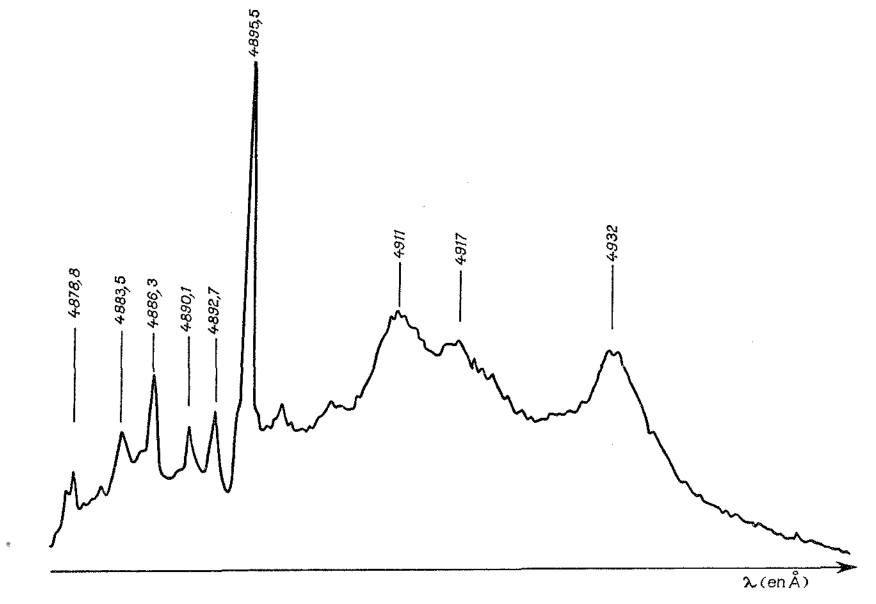


Fig. 1. — Transition $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ de Tb^{3+} dans CdF_2 + 1 % TbF_3 à 4,2 K sous excitation laser λ = 3 371 Å.

raies λ = 6 806, λ = 6 814 et λ = 6 819 Å, caractérisant donc trois sortes de centres. Cette conclusion est confirmée par l'étude des autres transitions. La comparaison des spectres réalisés sous ces deux excitations monochromatiques λ = 3 371 Å et λ = 4 880 Å montre que pour toutes les valeurs de *j*, les raies peuvent se classer en trois groupes. Les intensités relatives des raies de chaque groupe ne dépendent pas du mode d'excitation; par contre, celles des raies correspondantes des différents groupes varient notablement avec la fréquence de cette excitation. A titre d'exemple, la figure 2 montre l'émission $^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ sous excitation, soit λ = 3 371 Å (spectre 1), soit λ = 4 880 Å (spectre 2) et le tableau indique les trois groupes de raies correspondantes :

Groupe 1 (Å)	Groupe 2 (Å)	Groupe 3 (Å)
6 178,8	6 182,8	6 181,0
6 186,8	6 201,5	6 232,9
6 189,5	6 209,8	6 243,7
6 235,5	6 237,2	
6 242,5	6 246,2	

On voit en passant du spectre 1 au spectre 2 que les raies du deuxième groupe s'affaiblissent par rapport à celles du premier, alors qu'au contraire celles du troisième s'intensifient.

Pour le niveau $^7F_3$, la théorie des groupes prévoit 3 termes si le centre est de symétrie cubique et 5 s'il est de symétrie inférieure. L'un des groupes 1 ou 2 devrait donc corres-

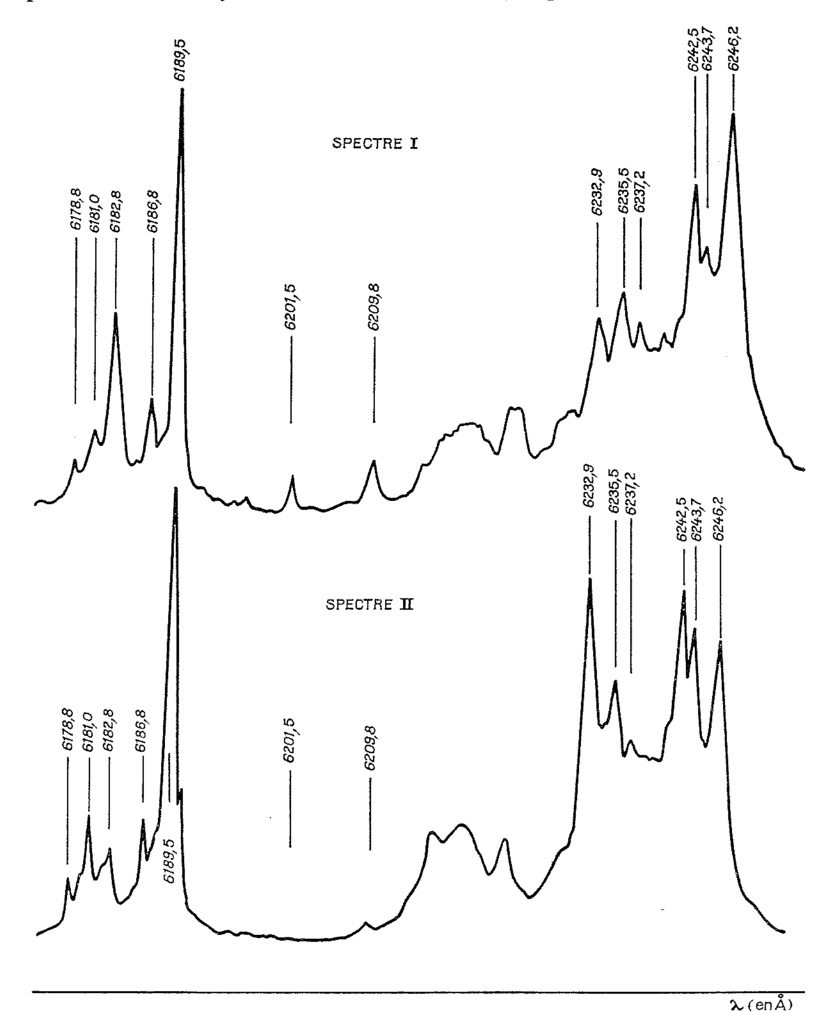


Fig. 2. — Transition $^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ de Tb^{3+} dans CdF_2 + 1 % TbF_3 à 4,2 K : spectre 1, sous excitation laser λ = 3 371 Å; spectre 2, sous excitation laser λ = 4 880 Å.

pondre aux centres de symétrie C_{4v} que nous voulions construire. En raison des précautions prises dans la croissance du monocristal (creuset de graphite fermé situé dans une atmosphère d'azote pur), il semble improbable que l'autre de ces deux premiers groupes soit le fait de centres trigonaux C_{3v} dus à une compensation oxygène. On pourrait envisager des centres constitués par une paire d'ions Tb^{3+} dont le rapprochement serait

favorisé par une lacune cadmium. D'autre part, des expériences de RPE sur des ions lanthanide trivalents introduits à l'état de fluorures dans CdF_2 (à des concentrations cependant beaucoup plus faibles qu'ici) ont révélé (5) que l'environnement d'au moins 95 % d'entre eux était de symétrie cubique. Le troisième groupe (3 raies) pourrait donc correspondre à une telle symétrie, légèrement perturbée par la présence des ions F^- compensateurs de charge à une distance de Tb^{3+} supérieure au paramètre réticulaire.

L'excitation sous $\lambda = 4\,880$ Å qui peuple directement $^5D_4$ n'est certainement pas également efficace pour les trois sortes de centres, en raison du léger décalage de leurs niveaux. Le même effet a lieu pour l'excitation $\lambda = 3\,371$ Å mais de plus, peuplant d'abord un niveau bien supérieur, les transitions non radiatives qui s'ensuivent pourraient aussi s'effectuer par des transferts d'énergie d'une sorte de centres à l'autre, ce qui expliquerait la tendance à l'égalisation de leurs effets dans le spectre 1 de la figure 2.

(*) Séance du 21 mars 1977.

(1) M. Bancie-Grillot, *Comptes rendus*, 274, série B, 1972, p. 1326.

(2) M. Bancie-Grillot, E. Grillot, J. P. Jouart M. Lefeuvre et A. Cossu, *Comptes rendus*, 275, série B, 1972, p. 947.

(3) M. Bancie-Grillot et M. Lefeuvre, *Comptes rendus*, 282, série B, 1976, p. 555.

(4) R. I. Personov, E. I. Alchitz, L. A. Bykovskaia et B. M. Kharlamov, *J. eksper. teor. Fizika*, (U.R.S.S.), 65, 1973, p. 1825.

(5) G. M. Zverev, L. A. Kornenko et A. M. Prokhorov, *Fiz. tverd. telo*, (U.R.S.S.), 4, 1962, p. 392.

M. B.-G. et E. G. :
Laboratoire de Recombinaisons radiatives dans les Solides,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
4, *place Jussieu,*
Tour 14,
75230 *Paris Cedex* 05;

L. A. B. et R. I. P. :
Institut de Spectroscopie,
Académie des Sciences de l'U.R.S.S.,
Akademgorodok,
142092 *Moskovskaia oblasti,*
U.R.S.S.

CHIMIE MINÉRALE. — *Les spinelles* $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$ *et* $Cu_{1-x}Co_{2+x}O_4$, *catalyseurs d'oxydation d'hydrocarbures : étude de la stabilité thermique.* Note (*) de **Hervé Baussart, Michel Le Bras** et **Jean-Marie Leroy**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la stabilité thermique des spinelles $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$ et $Cu_{1-x}Co_{2+x}O_4$ permet de comparer la mobilité de l'oxygène de ces catalyseurs en fonction du degré de substitution. Un même schéma de dégradation en deux phases solides est proposé pour $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$ et $Cu_{1-x}Co_{2+x}O_4$ (avec $x \geqq 0,7$). Par contre, la décomposition des spinelles $Cu_{1-x}Co_{2+x}O_4$ plus riches en cuivre conduit à trois phases solides.

The study of the thermal stability of the spinels $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$ *and* $Cu_{1-x}Co_{2+x}O_4$ *enables us to assess the "oxygen mobility" of catalysts according to substitutions performed. The same degradation process into two solid phases is suggested with* $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$ *and* $Cu_{1-x}Co_{2+x}O_4$ ($x \geqq 0,7$). *On the other hand the decomposition of the spinels* $Cu_{1-x}Co_{2+x}O_4$ ($x < 0,7$) *gives three solid phases.*

L'étude de la stabilité thermique de catalyseurs « oxydes métalliques » est une des méthodes permettant de comparer la mobilité de l'oxygène.

Le schéma de décomposition des spinelles MCo_2O_4 (M = Co, Zn, Mg, Mn, Ni, Ca, Cu) proposé par Andrushkevich [1];

$$2\,MCo_2O_4 \rightarrow 3\,x\,MO + M^{2+}_{2-3x}Co^{2+}_{2x}\,|\,Co^{3+}_{2\,(2-x)}\,|\,O^{2-}_{4\,(2-x)} + x/2\,O_2,$$
$$0 \leqq x \leqq 2/3,$$

doit être précisé. En effet d'une part il existe une solution solide continue entre NiO et CoO [2] et d'autre part la décomposition des oxydes $Cu_{1-x}Co_{2+x}O_4$ entraîne selon Rasines [3] la formation d'une solution solide $Co_{4-x}Cu_xO_4$ avec $x \leqq 1$.

Nous rapportons dans cette Note les phénomènes observés lors des traitements thermiques de $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$ et de $Cu_{1-x}Co_{2+x}O_4$.

1. Stabilité thermique des spinelles $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$. — L'analyse thermique différentielle des différents spinelles, réalisée sous courant d'oxygène à 300°/h, révèle un phénomène endothermique à 1 153 K caractéristique de la réaction : $Co_3O_4 \rightarrow 3\,CoO + (1/2)\,O_2$.

Par contre un pic endothermique est discernable à 863 K sur les seules courbes relatives aux oxydes de valeur $x \leqq 0,55$. Le spectre X d'un échantillon trempé entre 863 et 1 153 K met alors en évidence deux phases, l'une du type spinelle, l'autre du type NaCl.

L'analyse infrarouge du spécimen montre le déplacement en fonction de la température du maximum d'absorption λ_1 caractéristique de la structure spinelle. Cette évolution vers les faibles longueurs d'onde correspond à un enrichissement en cobalt de cette phase [4].

L'analyse par microsonde électronique des produits de dégradation permet de déterminer la composition de la phase type NaCl. Nous donnons à titre d'exemple l'histogramme relatif au spinelle $Ni_{0,8}Co_{2,2}O_4$ (*fig.* 1). L'existence de deux maximums, situés de part et d'autre du rapport initial Co/Ni = 2,75, confirme la formation d'une phase spinelle Co/Ni > 2,75 et implique un rapport Co/Ni < 2,75 pour la phase monoxyde.

Hormis le pic à 863 K, les mêmes phénomènes sont observés pour les spinelles dont la valeur de x est supérieure à 0,55. Il semble justifié de proposer un schéma de dégradation thermique unique pour tous les composés :

$$S_I \rightleftarrows S_{II} + \text{Monoxyde mixte} + \text{Oxygène}.$$

S, phase spinelle.

Teneur en Co de S_I < teneur en Co de S_{II}.

Pour montrer l'influence des paramètres température T et pression d'oxygène P_{O_2} sur la décomposition des spinelles, nous avons établi les droites de conjugaison dans le diagramme NiO, CoO, Co_3O_4, $NiCo_2O_4$ (*fig.* 2).

A l'équilibre, T et P_{O_2} fixées, le monoxyde et la phase S_{II} se situent aux extrémités des droites de conjugaison. Dans des conditions isothermes, l'augmentation de la pression d'oxygène par rapport à la pression d'équilibre conduit à un enrichissement en nickel du monoxyde et de la phase S_{II}. Dans des conditions isobares, l'élévation de température correspond bien à une augmentation de la teneur en cobalt des deux phases. Évidemment dans les deux cas les pourcentages des deux phases évoluent de manière à maintenir le bilan matière constant.

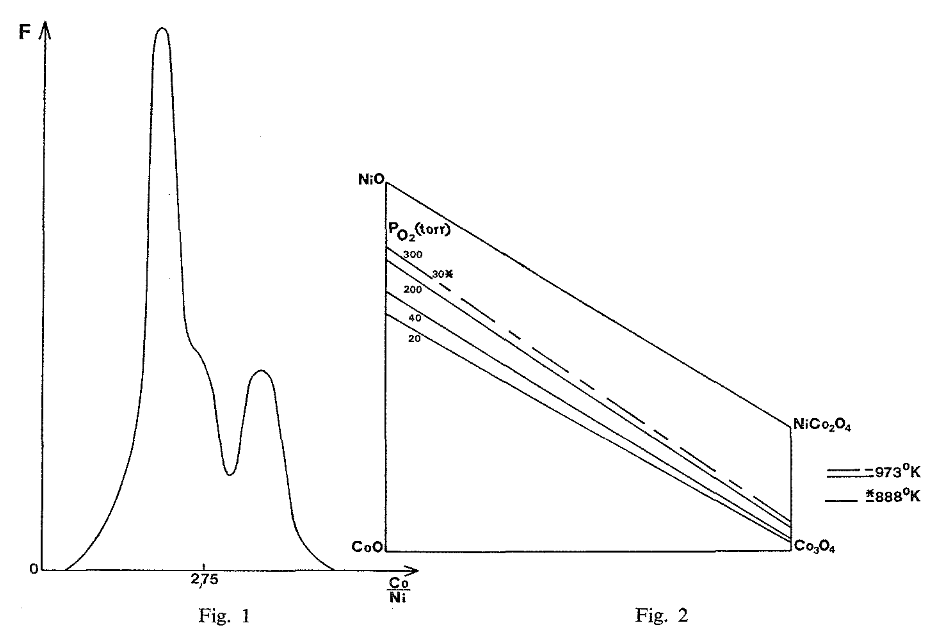


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Analyse des produits de dégradation de $Ni_{0,8}Co_{2,2}O_4$: fréquence (F) des valeurs de Co/Ni en fonction de Co/Ni.

Fig. 2. — Diagramme $NiO-CoO-Co_3O_4-NiCo_2O_4$.

2. Stabilité thermique des spinelles $Cu_{1-x}Co_{2+x}O_4$. — La décomposition des spinelles $Cu_{1-x}Co_{2+x}O_4$ ($x \geq 0,28$) est suivie par mesure de la pression d'oxygène libéré [5]. La courbe $P_{O_2} = f(T)$, reportée à titre d'exemple pour le spinelle $Cu_{0,6}Co_{2,4}O_4$ (*fig.* 3), montre une perte d'oxygène continue de 293 K à 1 053 K et une réduction brutale de 1 073 à 1 173 K.

Selon Andrushkevich, les deux étapes de la réduction peuvent se formuler :

de 293 à 1 053 K :

(1) $$5\,Cu_{0,6}Co_{2,4}O_4 \rightarrow 3\,CuO+4\,Co_3O_4+1/2\,O_2,$$

de 1 073 à 1 173 K :

(2) $$4\,Co_3O_4 \rightarrow 12\,CoO+2\,O_2.$$

Cependant, l'analyse aux rayons X d'échantillons trempés entre 293 et 1 053 K met en évidence l'oxyde $Co_{4-x}Cu_xO_4$. De plus, si n_1 et n_2 représentent les nombres de moles d'oxygène libérées suivant les étapes (1) et (2), le rapport expérimental n_1/n_2 est supérieur à la valeur théorique 1/4. L'étude systématique du ternaire Cu—Co—O s'est donc avérée nécessaire pour formuler un schéma correct.

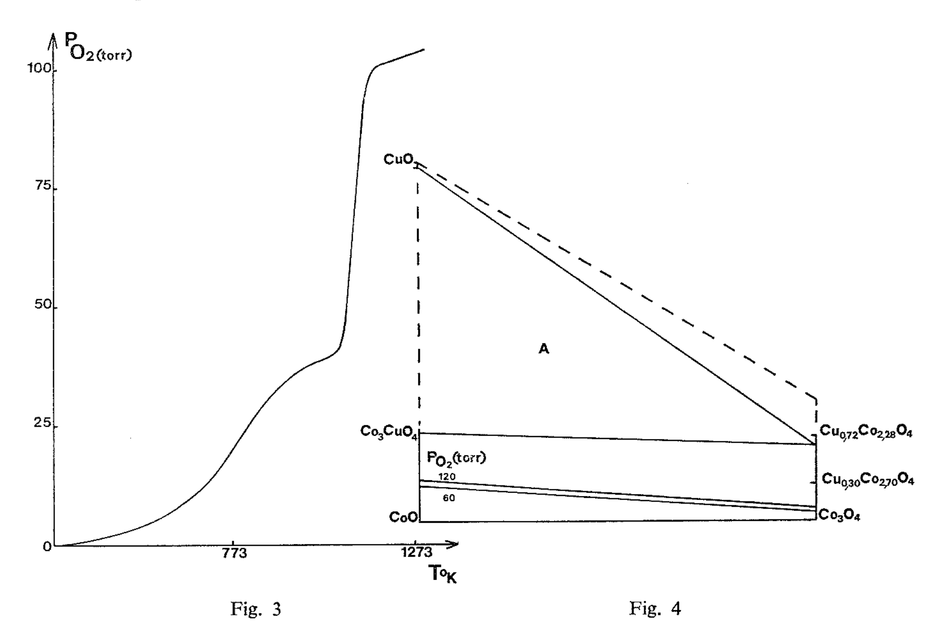


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Dégradation de $Cu_{0,6}Co_{2,4}O_4$: pression d'oxygène libéré en fonction de la température.

Fig. 4. — Diagramme CuO—CoO—Co_3O_4—$CuCo_2O_4$.

Selon la teneur en cuivre des spinelles, deux comportements différents sont observés (T = 973 K, *fig.* 4) :

— pour $x < 0,7$ l'analyse radiocristallographique des produits de dégradation met en évidence les phases CuO, $Co_{4-x}Cu_xO_4$ et spinelle, la réduction peut s'écrire :

$$S_I \rightleftarrows S_{II} + CuO + Co_{4-x}Cu_xO_4 + \text{Oxygène} \quad \text{teneur en Co de } S_I < \text{teneur en Co de } S_{II}.$$

Le système est monovariant, la composition des phases monoxyde mixte et S_{II} est imposée par les paramètres : pression d'oxygène et température (domaine A du diagramme);

— pour $x \geqq 0,7$ le système est divariant. En accord avec l'analyse X nous proposons une réduction du type

$$S_I \rightleftarrows S_{II} + Co_{4-x}Cu_xO_4 + \text{Oxygène}.$$

A titre d'exemple, les produits de dégradation sont représentés pour $P_{O_2} = 60$ Torr et 120 Torr à 973 K. Les paramètres pression d'oxygène et température ont une influence semblable à celle décrite lors de l'étude des composés $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$.

En conclusion, la stabilité thermique des oxydes $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$ et $Cu_{1-x}Co_{2+x}O_4$ croît avec x. Deux modes de dégradation sont observés. Les spinelles $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$ et $Cu_{1-x}Co_{2+x}O_4$ avec $x \geqq 0,7$ se décomposent en deux phases solides : spinelle moins substitué et monoxyde mixte. Par contre, trois phases solides se forment lors de la dégradation des composés $Cu_{1-x}Co_{2+x}O_4$ avec $x < 0,7$.

(*) Séance du 28 février 1977.

(1) T. V. ANDRUSHKEVICH, G. K. BORESKOV, T. V. POPOWSKI, L. M. PLYA SOVA, L. G. KARACHIEV et A. A. OSTAN'KOVICH, *Kinet. Katal*, 9, (6), 1968, p. 1244-1252.

(2) HOLGERSON et KARLSSON, *Z. Anorg. Chem.*, 182, 1929, p. 255.

(3) I. RASINES, *J. App. Cristallogr.*, 6, 1972, p. 11-13.

(4) H. BAUSSART, *Thèse*, Lille, 1976.

(5) M. LE BRAS, *Thèse*, Lille, 1977.

Laboratoire de Catalyse et Physicochimie des Solides, École nationale supérieure de Chimie de Lille,
B.P. n° 40,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système ternaire* Au-Sn-Te : *étude du sous-ternaire* $AuTe_2$-SnTe-Te. Note (*) de **Bernard Legendre** et **Charles Souleau**, présenté par M. Georges Champetier.

Nous étudions systématiquement les systèmes ternaires formés d'éléments appartenant respectivement aux groupes I_B, IV_B, VI_B de la classification périodique. Dans une précédente publication [1] nous avons décrit le quadrilatère $AuTe_2$-Au-Sn-SnTe formant la partie essentielle du ternaire Au-Sn-Te. Nous présentons ici les résultats de l'étude du sous-ternaire $AuTe_2$-SnTe-Te entièrement indépendant du quadrilatère déjà étudié et caractérisé par l'existence d'un plan eutectique simple à 373°C et nous sommes maintenant en mesure de décrire complètement le système ternaire Au-Sn-Te.

We have already described in an earlier paper part of the Au-Sn-Te *ternary system delimited by* $AuTe_2$-SnTe-Sn *and* Au. *In this paper we give the resolution of the* $AuTe_2$-Sn-Te *part which is independent of the former part and is characterized by a ternary eutectic lying at* 373°C *and we may now present the whole ternary system.*

Les méthodes de préparation des alliages d'or, d'étain et de tellure ont été décrites dans [1]. Pour déterminer précisément la position de l'eutectique ternaire du triangle $AuTe_2$-SnTe, nous avons préparé quarante alliages différents répartis sur les trois coupes représentées sur la figure 1 :

$AuTe_2$-X [coupe I, *fig.* 2 (I) à teneur constante en Te de 66,67 atomes %];

Y-Z [coupe II, *fig.* 2 (II) à teneur constante en Au de 16,67 atomes %];

$AuTe_2$-W [coupe III, *fig.* 2 (III)].

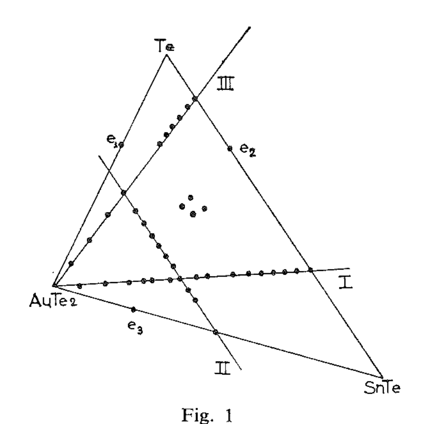


Fig. 1

Les alliages subissent tous une analyse thermique différentielle, certains une analyse thermique différentielle dérivée, un examen métallographique et éventuellement une analyse radiocristallographique sur poudre.

(*a*) L'analyse radiocristallographique d'alliages appartenant aux trois coupes nous permet de retrouver dans tous les cas les raies de diffraction caractéristiques des composés définis SnTe et $AuTe_2$ et du tellure formant les sommets du sous-ternaire, il existe donc un plan d'invariance eutectique couvrant toute la surface du triangle.

(*b*) L'analyse thermique différentielle systématique de tous les alliages préparés nous permet de donner les diagrammes d'équilibre de phases le long des coupes (I), (II) et (III). Les courbes d'analyse thermique sont enregistrées à des vitesses de montée et de descente de température de 2°C.mn^{-1}. Le tableau I indique la nature des phases correspondant à chaque domaine. Le diagramme de la coupe $AuTe_2$-SnTe (I) et ceux des fractions de binaires $AuTe_2$-Te et Te-SnTe sont décrits dans [1], [4], [5] et [6]. A la lumière des dia-

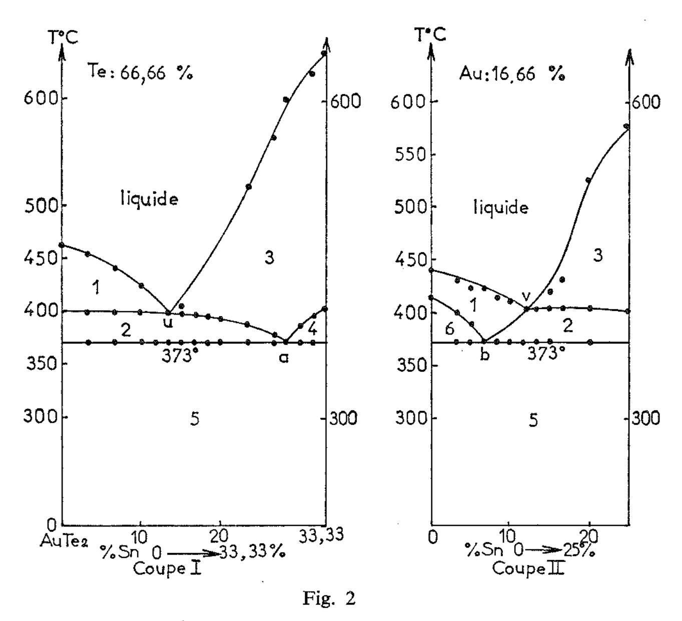


Fig. 2

grammes de ces binaires constitutifs les coupes isoplétiques (I), (II) et (III) s'interprètent aisément selon les données du tableau I. La position de l'eutectique ternaire dans le plan invariant à 373°C est donnée par le point de concours des trois droites SnTe-*a*, $AuTe_2$-*b*

TABLEAU I

Désignation du domaine	Nature des phases en équilibre
1.	Liquide + $AuTe_2$
2.	Liquide + $AuTe_2$ + SnTe
3.	Liquide + SnTe
4.	Liquide + SnTe + Te
5.	$AuTe_2$ + SnTe + Te
6.	Liquide + $AuTe_2$ + Te
7.	Liquide + Te

et Te-*c*. Les points *a*, *b*, et *c* sont situés à l'intersection des couples I, II et III avec la conodale minimale. Les coordonnées des points *a*, *b*, *c*, et ε sont données dans le tableau II.

La position de l'eutectique a été contrôlée par l'analyse thermique différentielle d'alliages de composition voisine de la composition déterminée expérimentalement et le profil des

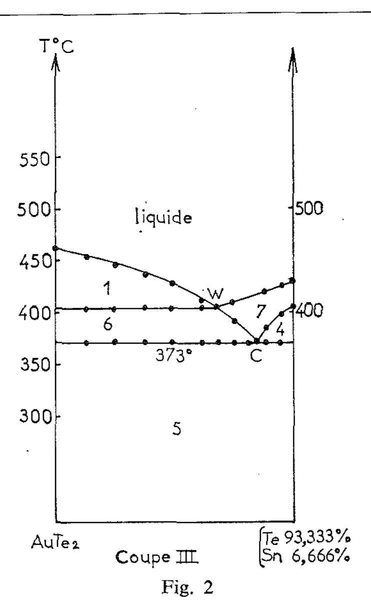


Fig. 2

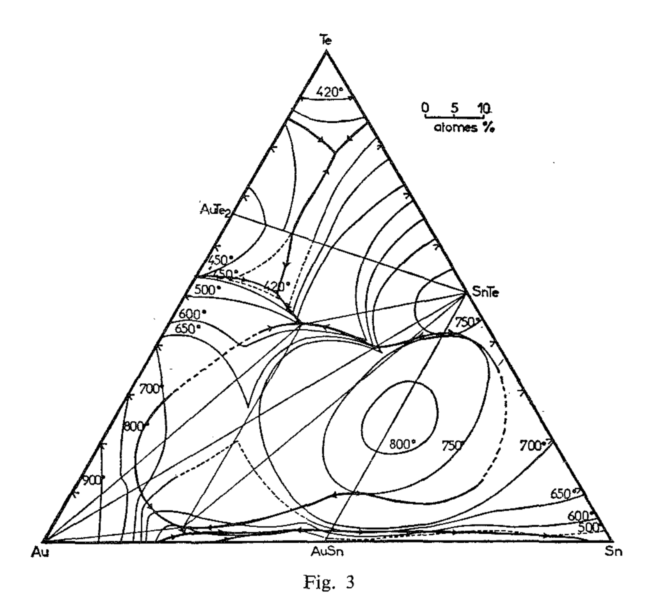


Fig. 3

courbes enregistrées en ATD et ATDD pour l'alliage de composition Au 9 %, Te 78,6 % et Sn 12,3 % en atomes, montre un unique accident thermique correspondant à l'eutectique, ce qui est confirmé par la courbe dérivée.

Nous donnons dans le tableau III les différentes réactions liquide-solide qui ont lieu dans le sous-ternaire.

Nous avons enfin pu tracer le réseau des courbes isothermes de liquidus grâce à l'exploitation des données des courbes d'ATD et éventuellement d'ATDD des alliages des trois coupes. Les lignes de cristallisation conduisant des eutectiques binaires à l'eutectique ternaire sont données sur la figure 3 et les coordonnées des points d'intersection (*u*, *v*, *w*) avec les coupes sont indiquées dans le tableau **II**.

TABLEAU II

Atome % Points	Au	Sn	Te
a. Coupe I	5	28,33	66,666
b. Coupe II	16,666	10	73,33
c. Coupe III	4	6,10	89,8
u. Coupe I	20	13,33	66,666
v. Coupe II	16,666	13,33	70
w. Coupe III	11,66	4,4	84
ε	9	12,3	78,6

TABLEAU III

Réactions solides-liquides trouvant leur siège dans le sous-ternaire $AuTe_2$-SnTe-Te

$AuTe_2$-Te	SnTe-Te	SnTe-$AuTe_2$	$AuTe_2$-SnTe-Te
416°C $L_{e_1} \rightleftarrows AuTe_2+Te$			
	403°C $L_{e_2} \rightleftarrows Te+SnTe$		
		402°C $L_{e_3} \rightleftarrows Te+SnTe$	
→	→	→	373°C $L_\varepsilon \rightleftarrows AuTe_2+Te+SnTe$

CONCLUSION. — Trois coupes du sous-ternaire ont été interprétées de manière cohérente et le diagramme Au-Sn-Te peut être présenté dans son ensemble sur la figure 4.

(*) Séance du 28 mars 1977.

(1) B. LEGENDRE, R. CEOLIN et C. SOULEAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 2475.
(2) B. LEGENDRE et C. SOULEAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 2, 1972, p. 469.
(3) B. LEGENDRE et C. SOULEAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 2, 1972, p. 473.
(4) M. HANSEN et K. ANDERKO, *Constitution of Binary Alloys*, MacGraw Hill, New York, 1958, p. 234.
(5) F. H. SHUNK, *Constitution of Binary Alloys*, MacGraw Hill, New York, 1969, p. 223 et 658.
(6) M. HANSEN et K. ANDERKO, *Constitution of Binary Alloys*, MacGraw Hill, New York, 1962, p. 234.

Laboratoire
de Chimie minérale et générale,
Faculté de Pharmacie,
rue Jean-Baptiste-Clément,
92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse abiotique des porphyrines : obtention de composés du type porphyrinique par la décharge de haute fréquence dans un mélange de méthane, d'ammoniac et de vapeur d'eau.* Note (*) de **Cristofor I. Simionescu, Bogdan C. Simionescu, Rosalia Mora, Monica Leancă** et **Emil Ioanid,** présentée par M. Georges Champetier.

Des pigments du type porphyrinique ont été identifiés dans le produit de synthèse obtenu par la décharge électrique de haute fréquence dans un mélange de méthane, d'ammoniac et de vapeur d'eau. Les résultats de ces expériences suggèrent la formation facile des composés tétrapyrroliques dans les conditions présumées de la Terre primaire.

Porphyrin-like pigments have been identified in the reaction product obtained by exposing a methane-ammonia-water vapour mixture to high-frequency discharge. The results of these experiments suggest the ready formation of tetrapyrrolic compounds in the presumed conditions of primitive Earth.

En partant du concept généralement accepté sur l'atmosphère primaire réductrice de la Terre et du fait que les différentes formes d'énergie disponibles ont joué un rôle essentiel pendant l'évolution chimique, la simulation des conditions géochimiques prébiotiques probables a permis la synthèse abiogène de nombreux constituants de la matière vivante.

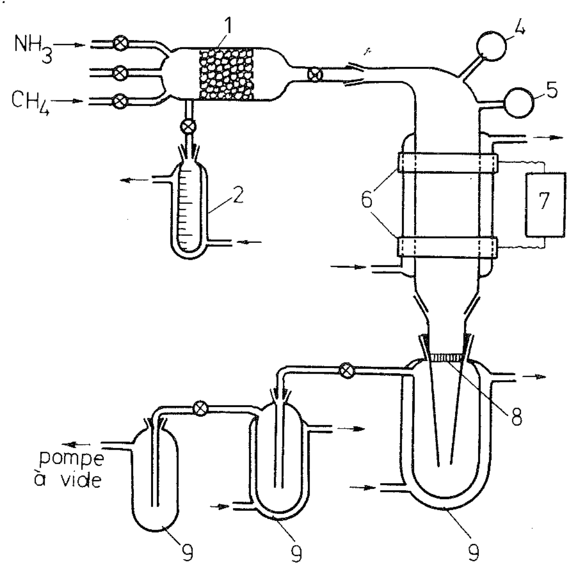


Fig. 1. — Schéma de l'installation de synthèse. 1, mélangeur des gaz; 2, récipient d'eau distillée; 3, tube à décharge; 4, manomètre à vide; 5, manomètre; 6, électrodes; 7, générateur de haute-fréquence; 8, fritté; 9, pièges.

Dans ce contexte, divers auteurs ont examiné antérieurement les possibilités de formation des composés tétrapyrroliques dans des expériences simulant les conditions présumées de la Terre primaire [(1), (4)].

Nos recherches, axées sur la synthèse abiogène de composés d'intérêt biologique nécessaires à l'assemblage des biosystèmes conformément au modèle propre « au froid » [(5), (6)], utilisent comme source d'énergie la décharge de haute fréquence (ou la

torche) dans une atmosphère de méthane, d'ammoniac et de vapeur d'eau [expériences type Miller-Urey (7)]. Elles ont mis en évidence la formation d'acides aminés (8), de bases puriques et pyrimidiques (9), de sucres (10), etc.

La présente Note a pour but l'identification de composés porphyriniques dans le même mélange complexe obtenu à la suite à la synthèse abiotique mentionnée.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — La synthèse a été réalisée dans l'installation représentée dans la figure 1.

Le mélange gazeux — CH (3 Torr), NH_3 (3 Torr), H_2O (0,0086 ml/h) — a été soumis à la décharge électrique produite par 2 électrodes extérieures couplées à un générateur de haute fréquence (tension entre les électrodes, 12 kV; fréquence en charge, 1,66 MHz; puissance, 40 W). Le produit de la réaction a été capté dans un piège à basse température (— 195,8°C).

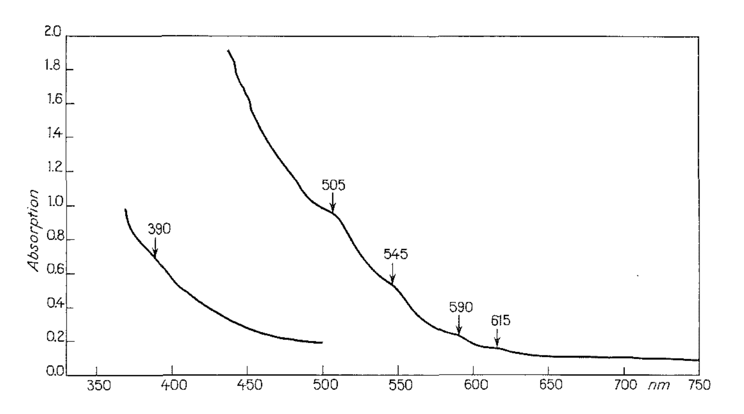


Fig. 2. — Spectre d'absorption de la fraction chromatographique benzène-alcool méthylique (99/1 v/v) (spectrophotomètre « UNICAM SB 800 »).

Le produit de synthèse a été soumis à la technique analytique généralement utilisée pour l'identification des composés porphyriniques dans les échantillons terrestres et extra-terrestres [(11)-(13)]. L'extrait organique (benzène-alcool méthylique 9/1 v/v) du produit brut, concentré à sec et repris par le *n*-heptane, a été chromatographié sur colonne (gel de silice activé à 120°C pendant 5 h), en utilisant comme systèmes d'éluants des solvants de polarité croissante : *n*-heptane, *n*-heptane-benzène (1/1 v/v), benzène, benzène-alcool méthylique (99/1, 98/2, 95/5, 90/10 v/v) et alcool méthylique.

Les critères analytiques utilisés pour l'identification des composés du type prophyrinique ont été : l'analyse spectrophotométrique dans le domaine 350-750 nm pour mettre en évidence les caractéristiques spectraux Soret (dans la région 380-420 nm) et non-Soret; l'analyse spectrofluorimétrique pour l'émission caractéristique dans le domaine rouge du spectre visible (550-700 nm), correspondant à l'excitation des porphyrines avec des longueurs d'onde du domaine Soret et pour révéler les pics d'excitation Soret et non-Soret dans le domaine 350-750 nm (spectre d'excitation) pour l'émission dans le domaine rouge du spectre visible; la formation des complexes métalliques; la démétallation; la remétallation; la partition dans des solvants.

Après la chromatographie (sur gel de silice),des signaux Soret ont été enregistrés pour les éluats heptanique, heptane-benzénique, benzénique et benzène-alcool méthylique. Des pics d'absorption situés à 505, 545, 590 et 615 nm apparaissent dans les fractions benzène-alcool méthylique (99/1, 98/2, 95/5 v/v) (*fig.* 2).

L'étude spectrofluorimétrique de la fraction heptanique a mis en évidence un maximum Soret prononcé à 407 nm pour l'émission à 670 nm et quatre pics distincts, non-Soret, à 470, 504, 534 et 611 nm; la bande d'émission est située à 670 nm pour l'excitation à 407 nm (*fig.* 3).

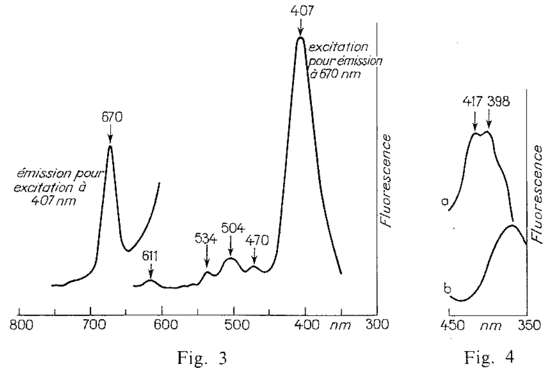


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Spectre d'émission et d'excitation des pigments porphyriniques obtenus par synthèse abiotique. (Spectrofluorimètre « Perkin-Elmer 204 »).

Fig. 4. — Spectres d'excitation des pigments complexés : *a*) complexe au zinc; *b*) complexe au cuivre. (Spectrofluorimètre « Perkin-Elmer 204 »).

Bien que les spectres de fluorescence mettent en évidence des traces de pigments dans presque toutes les fractions chromatographiques — probablement à cause de l'existence de composés porphyriniques diversement substitués — la quantité majeure de pigments a été trouvée dans la fraction benzène-alcool méthylique 99/1 v/v. La présence de pigments diversement substitués est suggérée aussi par l'apparition de la bande Soret et des pics d'émission aux différentes longueurs d'onde; ainsi, le maximum Soret pour la fraction heptane-benzène est situé à 412/670 nm, l'émission étant à 673/412 nm, tandis que les autres fractions présentent des bandes Soret à 398 et 420 nm, et l'émission varie de 640 à 675 nm.

Le maintien ou la disparition de la fluorescence, caractéristique des complexes porphyriniques avec les métaux diamagnétiques et respectivement paramagnétiques, a été éprouvé en complexant les fractions avec du zinc et du cuivre, en utilisant leurs acétates dans l'acide acétique glacial (reflux pendant 1 h). Le produit de réaction a été dilué, tamponné avec de l'acétate de sodium et extrait dans de l'éther éthylique. Les spectres de fluorescence sont présentés dans la figure 4.

La conversion des pigments libres en complexes métalliques correspondants est indiquée par leur décèlement dans la phase organique; la fluorescence persiste dans le cas du complexe au zinc et disparaît dans le cas du complexe au cuivre.

La démétallation du complexe au cuivre avec de l'acide méthanesulfonique mène à la régénération des bases porphyriniques libres, comme l'indique la réapparition du pic d'excitation Soret et sa disparition faisant suite à la remétallation au cuivre.

Un autre critère utilisé, tant pour l'identification des porphyrines libres et de leurs complexes métalliques que pour leur purification, est leur comportement dans des solvants. Les porphyrines libres peuvent être extraites des solvants organiques par des solutions aqueuses acides ou basiques; leur solubilité est augmentée par leurs substituants carboxyliques. En revanche, les complexes métalliques sont insolubles dans la phase aqueuse et solubles dans des solvants organiques. Les complexes porphyriniques isolés du mélange de réaction se sont comportés de cette manière.

CONCLUSIONS. — La série d'expériences réalisées pour l'étude de la formation abiotique des composés biochimiques par la décharge de haute fréquence dans un mélange de méthane, d'ammoniac et de vapeur d'eau atteste aussi la formation de composés porphyriniques. On suggère ainsi leur possible apparition assez tôt pendant l'évolution chimique, les pigments porphyriniques ayant été nécessaires dans une certaine période de l'évolution biologique.

Les analyses effectuées pour l'identification des composés porphyriniques semblent indiquer l'existence des pigments diversement substitués.

(*) Séance du 21 février 1977.

(1) A. SZUTKA, *Nature*, 202, 1964, p. 1231.
(2) G. W. HODGSON et B. C. BAKER, *Nature*, 216, 1967, p. 29.
(3) G. W. HODGSON et C. PONNAMPERUMA, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 59, 1968, p. 22.
(4) G. W. HODGSON, *Ann. New York Acad. Sci.*, 194, 1972, p. 86.
(5) F. DENES et S. W. FOX, *Biosystems*, 8, 1976, p. 83.
(6) C. I. SIMIONESCU, M. I. TOTOLIN et F. DENES, *Biosystems*, (en cours de parution).
(7) S. H. MILLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2351.
(8) C. I. SIMIONESCU, R. MORA, N. OLARU et E. IOANID, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 679.
(9) C. I. SIMIONESCU, T. LIXANDRU, C. GOREA et V. GORDUZA, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 685.
(10) C. I. SIMIONESCU, F. DENES et M. MACOVEANU, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 207, 1972, p. 469.
(11) K. A. KVENVOLDEN et G. W. HODGSON, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, 1969, p. 1195.
(12) G. W. HODGSON, B. HITCHON, K. TAGUCHI, B. L. BAKER et E. PEAKE, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32, 1968, p. 737.
(13) G. W. HODGSON, E. BUNNENBERG et B. HALPERN, *Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf.*, II, 1970, p. 1829.

Institut Polytechnique,
Jassy,
République socialiste de Roumanie.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation et polymérisation de l'hexyne-3 en présence de métaux de transition : Mise en évidence d'un complexe cyclobutadiénique du nickel.* Note (*) de **Pierre Mauret**, **Guy Guerch** et **Simone Martin**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le tétrahydrofuranne, le bromure de nickel et le bromure de mésitylmagnésium réagissent avec l'hexyne-3, sous azote, entre — 40 et + 66°C. A froid, il se forme un polymère blanc insaturé, linéaire et partiellement ordonné, ainsi que de l'hexaéthylbenzène. A chaud, seule la cyclotrimérisation a lieu, par un processus catalytique. Après hydrolyse acide (HBr) du mélange réactionnel, on isole le bromure de tétraéthylcyclobutadiène nickel, existant sous forme de dimère aussi bien en solution benzénique qu'à l'état cristallin.

In tetrahydrofuran, nickel bromide and mesitylmagnesium bromide react with 3-hexyne, under nitrogen, between — 40 and + 68°C. At lower temperature, a partially ordered unsaturated linear white polymer of acetylenic compound and hexaethylbenzene are formed; but at higher temperature, only cyclotrimerisation occurs by a catalytic process. After acidic (HBr) hydrolysis of the reaction mixture, tetraethylcyclobutadiene nickel bromide is isolated as a dimeric complex both in the crystalline state and benzenic solution.

Dans nos précédentes publications [(1), (2), (3)], nous avons abordé l'étude de la cyclisation et de la polymérisation de l'hexyne-3 par l'intermédiaire de complexes organiques du cobalt et du nickel. Ce travail a été poursuivi de façon à établir une systématique de la réactivité de ces complexes et à permettre leur identification.

Rappelons que les halogénures des métaux de transition réagissent sur les organomagnésiens pour donner des complexes organométalliques généralement instables [(1) à (4)] capables d'oligomériser et de polymériser des acétyléniques.

Nous faisons réagir à -40°C, sous azote, 50 mmoles de bromure de mésitylmagnésium sur une solution d'hexyne-3 dans le THF tenant en suspension du bromure de nickel anhydre. Ainsi, l'hexyne-3 réagit *in situ* sur le complexe aussitôt formé; celui-ci, en effet, est instable au-dessus de -10°C. Nous avons d'ailleurs noté, dès -20°C un changement progressif de couleur du mélange réactionnel qui passe de l'orangé au noir. Ce changement de couleurs intervient dès -50°C lorsque l'on utilise le bromure de phénylmagnésium (3).

La même observation avait été faite pour les complexes analogues du cobalt [(1), (2)] : ceux préparés à partir du bromure de phénylmagnésium sont moins stables que ceux préparés à partir du bromure de mésitylmagnésium. Il est possible que l'effet donneur des groupes $-CH_3$ soit un facteur stabilisant pour ces complexes.

Après avoir ramené en 48 h le mélange réactionnel de -40°C à $+20$°C nous terminons la réaction selon deux processus différents :

(*a*) hydrolyse, en milieu acide (bromhydrique);

(*b*) chauffage à reflux pendant 1 h, puis hydrolyse, toujours en milieu acide (HBr).

Dans les deux cas, les produits obtenus sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

A partir des mêmes quantités de magnésien et de bromure de nickel, nous avons étudié l'influence de la concentration initiale en hexyne-3 et du chauffage à reflux sur les rendements en trimère cyclique et en polymère.

Les figures 1 et 2 représentent respectivement les variations des quantités d'hexaéthylbenzène et de polymère obtenues en fonction de la quantité initiale d'hexyne-3. Ces valeurs confirment nos précédents résultats (3); nos conclusions seront donc les mêmes :

1° en utilisant un halogénure de cobalt ou de nickel, la réaction de trimérisation cyclique est catalytique avec chauffage au reflux et non catalytique sans reflux;

2° en utilisant un halogénure de nickel, la réaction de polymérisation est non catalytique, avec ou sans reflux. Avec un halogénure de cobalt, elle est catalytique. Cette différence de comportement est donc liée à la nature du métal. Mais, dans les deux cas, la réaction de polymérisation se fait à basse température. D'autre part, c'est une réaction lente : si la remontée en température est rapide (4 h), le rendement en polymère est trois fois plus faible.

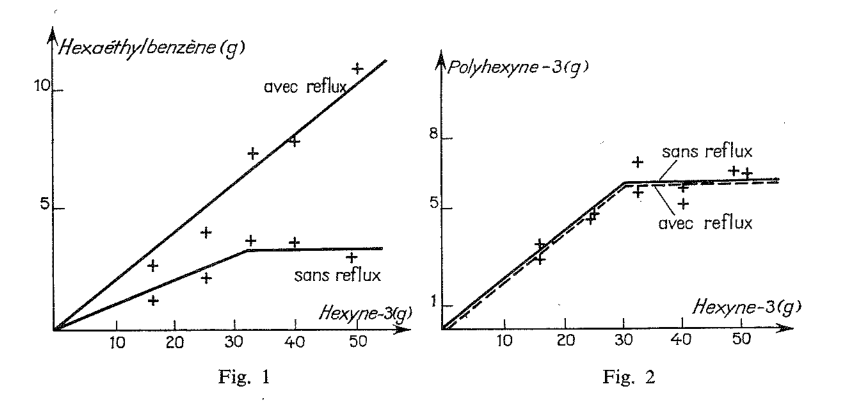


Fig. 1 Fig. 2

Le polyhexyne-3 se présente sous la forme d'une poudre blanche, très légère, hydrophobe; jusqu'ici, nous n'avons pas trouvé de solvant capable de le solubiliser. Une étude radiocristallographique (diagramme de poudre) montre qu'il est partiellement ordonné et identique à celui que nous avons déjà obtenu [(2), (3)]. L'ozonisation totale de ce produit effectuée en milieu basique (solution aqueuse de potasse) est en bon accord avec la structure polyénique suivante, l'encombrement des groupes éthyle empêchant toutefois la conjugaison :

$$-C(C_2H_5)=C(C_2H_5)-C(C_2H_5)=C(C_2H_5)-C(C_2H_5)=C(C_2H_5)-$$

En effet, en étudiant par RMN dans D_2O la variation de composition de la solution en fonction du temps d'ozonisation, on constate :

la formation initiale d'acétate et de propionate de potassium, en proportions très voisines, résultant de l'ozonisation-hydrolyse de l'hexane-dione 3-4 (sous forme énolique) formée transitoirement;

la disparition progressive du propionate par rapport à l'acétate, par ozonisation du propionate (sous forme énolique);

la disparition de l'acétate par transformation en carbonate de potassium. Notons qu'avec l'hexaéthylbenzène l'ozonisation effectuée dans les mêmes conditions, conduit exactement aux mêmes résultats.

Dans la série d'essais comportant un chauffage au reflux terminal, nous avons remarqué que la phase minérale issue de l'hydrolyse était colorée en violet. Une évaporation sous vide suivie d'une extraction au toluène conduit à isoler un produit violet foncé que l'on recristallise dans l'acétone.

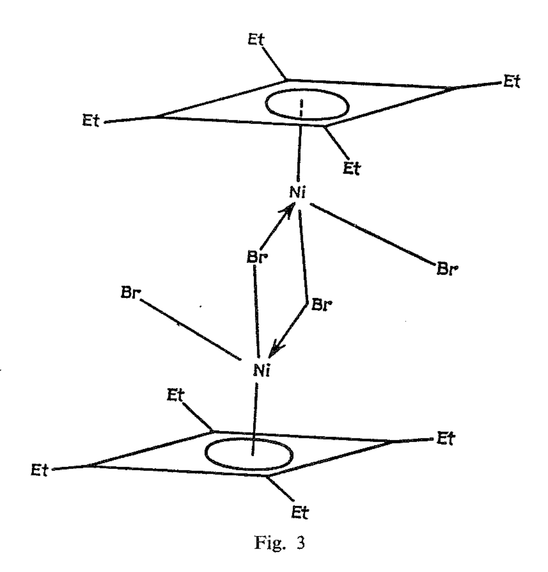


Fig. 3

Les cristaux sont solubles dans un grand nombre de solvants organiques : benzène, toluène, chloroforme, etc. et les solutions n'ont pas de conductibilité électrique appréciable. Ils sont solubles dans le méthanol, l'alcool absolu et dans l'eau, mais les solutions devenues conductrices prennent alors une coloration rouge-orangée qui vire lentement au jaune; traitées par une solution de nitrate d'argent, elles donnent un précipité immédiat de bromure d'argent.

L'analyse élémentaire est en accord avec la formule $C_{12}H_{20}NiBr_2$:

	C	H	Ni	Br
Calculé (%)........	37,64	5,23	15,35	41,78
Mesuré (%)........	37,54	5,22	15,94	41,46

La masse moléculaire, mesurée par tonométrie ([7]) est de :

$$M = 700 \pm 40$$

ce qui conduit à une forme dimère : $(C_{12}H_{20}NiBr_2)_2$.

Le spectre RMN présente un triplet à $1,19.10^{-6}$ et un quadruplet à $2,05.10^{-6}$. Il montre que les groupements $-CH_3-CH_2$ sont disposés symétriquement par rapport à l'atome de nickel. On note aussi un déplacement chimique important $(0,60.10^{-6})$ des protons

des groupes CH_2 vers les champs forts par rapport à ceux de l'hexaéthylbenzène, ce qui traduit une évolution de l'hybridation (sp 2 → sp 3) des atomes de carbone liés au nickel. Le complexe isolé est donc le dimère du bromure de tétraéthylcyclobutadiène nickel.

La diffractométrie de rayons X ([8]), a permis d'en établir la structure spatiale représentée sur la figure 3. Une structure analogue a été publiée ([5]) pour un composé d'addition du benzène et du chlorure de tétraméthylcyclobutadiène nickel que Criegee et Schroeder ([6]) ont obtenu par action du nickel tétracarbonyle sur le dichloro 1.2 tétraméthylcyclobutène 3.

Il faut noter, qu'en 1960 Tsutsui et Zeiss ([4]) pour expliquer la trimérisation du tolane par le « bimésitylnickel » supposent comme intermédiaire de réaction, l'intervention du complexe bicyclique :

Nous avons effectué un essai de catalyse de polymérisation de l'hexyne-3 avec le bromure de tétraéthylcyclobutadiène nickel; lors de cette tentative, il s'est révélé inactif. Mais ce résultat n'est pas surprenant car le complexe isolé est, en fait, un produit d'hydrolyse acide du système catalytique intervenant dans le mélange réactionnel.

(*) Séance du 7 mars 1977.

(1) P. Mauret et G. Guerch, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1340.

(2) P. Mauret, J. Magne et G. Guerch, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 415.

(3) P. Mauret, M. Pellegrina et G. Guerch, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 235.

(4) M. Tsutsui et H. H. Zeiss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 6255.

(5) J. D. Dunitz, H. C. Mez, O. S. Mills et H. M. M. Shearer, *Helv. Chim. Acta.*, 45, 1962, p. 647.

(6) R. Criegee et G. Schröder, *Annalen der Chemie*, 623, 1959, p. 1.

(7) M. le professeur Poilblanc a bien voulu nous permettre d'effectuer cette détermination dans son service, au Laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S.

(8) L'étude radiocristallographique, qui fera l'objet d'une publication séparée, a été réalisée dans le service de M. Galy, Maître de Recherches, Laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S.

Laboratoire
de Chimie organique
structurale,
Université Paul-Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31000 *Toulouse.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Desméthoxycarbonyl*-16 *catharanthine : préparation et couplage avec la vindoline; révision de la structure d'un des composés* bis-*indoliques formés*. Note (*) de **Ratremaniaina Zo Andriamialisoa**, **Yves Langlois**, **Nicole Langlois** et **Pierre Potier**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Le couplage de la desméthoxycarbonyl-16 catharanthine et de la vindoline, conduit principalement à trois composés *bis*-indoliques. L'interprétation des données spectrales suffit à corriger la structure attribuée par d'autres auteurs à l'un d'entre eux.

Coupling of 16-*descarbomethoxyl catharanthine with vindoline leads mainly to three compounds. Interpretation of spectral data is enough to correct the structure attributed by others to one of these compounds.*

L'isolement de *Catharanthus ovalis* de la vincovalinine (1), alcaloïde *bis*-indolique du type de la vinblastine **1**, dépourvu de groupe méthoxycarbonyle en $C_{16'}$ nous a incités à préparer certains analogues structuraux et à étudier ainsi la réaction de couplage (2) de la desméthoxycarbonyl-16 catharanthine **4** et de la vindoline **6**.

Au contraire de la catharanthine **2**, connue pour se décarboxyler difficilement en milieu acide [(3), (4)], l'acide catharanthinique **3** [préparé comme décrit précédemment (5)] conduit rapidement et quantitativement en présence d'acide trifluoroacétique à la desméthoxycarbonyl-16 catharanthine **4** (6).

Le Nb-oxyde de ce composé, **5**, (**4**, p-$NO_2C_6H_5CO_3H$, $CH_2Cl_2 \rightarrow$ **5**) en présence de vindoline **6** et d'anhydride trifluoroacétique (2) fournit, après réduction par le borohydrure de sodium, principalement trois « dimères » séparés par chromatographie sur couche épaisse de silice (éluant : $CHCl_3-CH_3OH$ 98-2).

La même structure plane peut être assignée à deux d'entre eux présentant des fragmentations très voisines en spectrométrie de masse ($M^{+\cdot}$ à m/e 734 [(7), (8)]) : il s'agit respectivement de la desméthoxycarbonyl-16′ anhydrovinblastine **7** et de l'épi-16′ desméthoxycarbonyl-16′ anhydrovinblastine **8**. L'attribution de la configuration en 16′ de ces deux épimères résulte de l'examen de leurs spectres de RMN du ^1H [(7), (8)] : N. Neuss et coll. (9) ont montré dès 1968 que, dans cette série, le déplacement chimique δ du proton $C_{16'}-H$ est très caractéristique de la configuration de ce centre. En effet, on observe pour ce proton une valeur de δ beaucoup plus élevée dans le composé **7** ($5{,}60.10^{-6}$) que dans le composé **8** ($4{,}60.10^{-6}$). L'examen des courbes de D. C. [(7), (8)] et leur comparaison avec celles de composés modèles de configuration connue corrobore cette attribution.

La masse moléculaire du troisième composé *bis*-indolique **9** ($M^{+\cdot}$ à m/e 732) est de deux unités plus faible que celle des « dimères » **7** et **8**. Les fragmentations observées (10) sont tout à fait analogues (avec déplacement de 58 unités de masse des ions impliquant le carbone 16′) à celles du composé **10** résultant d'une rupture de la chaîne tryptaminique de la catharanthine **2** [(2), (11)]; les pics à m/e 624 et 464, en particulier, sont caractéristiques de la structure **9** (11). Cette structure est confirmée par l'étude du spectre de RMN du ^1H de **9** [(10), (12)] où l'on remarque l'absence de signal $N_{a'}-H$; l'attribution des

1 R_1 = vindolinyl-10; R_2 = $COOCH_3$; R_3 = H; R_4 = C_2H_5; R_5 = OH = vinblastine

6 R = H = vindoline

12 R = CHOH-CF_3

7 R_1 = vindolinyl-10; R_2 = H; R_3-R_4 = Δ; R_5 = C_2H_5

8 épi-16' 7

2 R = $COOCH_3$

3 R = COOH

4 R = H

5

9 R_1 = vindolinyl-10; R_2 = H

10 R_1 = " ; R_2 = $COOCH_3$

11 R = vindolinyl-10

signaux des protons $C_{14}-H$ ($5{,}82.10^{-6}$, dd, 1 H, $J_{14,15} = 10{,}0$ et $J_{3,14} = 3{,}7$), $C_{15}-H$ ($5{,}20.10^{-6}$, d élargi, 1 H, $J_{14,15} = 10{,}0$) et $C_{5'}-H$ (5,18 et $4{,}94.10^{-6}$, d (1 H)+d (1 H), $J_{AB} = 12{,}8$) est confirmée par expériences de découplage (tableau) :

TABLEAU

$CDCl_3$, $\delta = 0$ (10^{-6}) : TMS

signal irradié	Modifications
5,82	d élargi 5,20 → s élargi
5,18	d 4,94 → s; dd 5,82 → d très élargi
4,94	d 5,18 → s

Les caractéristiques spectrales de **9** sont analogues à celles d'un composé *bis*-indolique, obtenu par application de notre méthode de couplage par J.-P. Kutney et coll. [(13), (14)], qui lui ont assigné la structure **11** [RMN ^1H (15) = 5,41-4,90.10^{-6}, m, 3 H, $C_{16'}-H$ + oléfinique + $C_{14'}$ H?]. D'autre part, la vindoline **6** qui n'a pas réagi et les deux épimères de la (trifluoro-1, 1, 1 éthanol-2)-10 vindoline **12** sont également isolées du produit brut de la réaction.

Les proportions relatives des divers composants varient avec les conditions opératoires comme nous l'avons déjà signalé antérieurement [(6), (16)]. A basse température (−78 et −35°C) la desméthoxycarbonyl-16′ anhydrovinblastine **7** est obtenu avec 7-8 % de rendement, et ne se forme pratiquement pas à 0°C.

L'évaluation de l'activité pharmacologique de ce composé entre dans le cadre de la recherche de nouveaux agents antitumoraux et de l'étude des relations structure-activité des composés du type de la vinblastine **1** ainsi que de leur mode d'action.

(*) Séance du 14 février 1977.

(1) R. Z. ANDRIAMIALISOA, N. LANGLOIS et P. POTIER, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 2849.

(2) N. LANGLOIS, F. GUÉRITTE, Y. LANGLOIS et P. POTIER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 7017 et réf. citées.

(3) M. GORMAN et N. NEUSS, *Ann. Chim.*, Rome, 53, 1963, p. 43.

(4) M. GORMAN, N. NEUSS et N. J. CONE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 93.

(5) P. MANGENEY, R. COSTA, Y. LANGLOIS et P. POTIER, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 701.

(6) Identifiée avec les données de la littérature [(3), (4)], RMN du ^1H et RMN du ^{13}C (appareil « Brüker » $CDCl_3$, δ.10^{-6}/TMS) : 148,6 (C_{20}), 138,1 (C_2); 134,8 (C_{13}); 128,8 (C_8); 123,8 (C_{15}); 121,4 (C_{11}); 119,5 (C_{10}); 117,6 (C_9); 110,9 (C_{12}); 108,0 (C_7); 61,1 (C_{21}); 53,5 (C_5); 48,3 (C_3); 36,8 (C_{16}); 32,5 (C_{17}); 29,0 (C_{14}); 25,8 (C_{19}); 18,5 (C_6) et 10,9 (C_{18}), spectre interprété par comparaison avec celui de **2**, M. DAMAK, C. POUPAT et A. AHOND, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 3531; E. WENKERT, D. W. COCHRAN, H. E. GOTTLIE, W. HAGAMAN; R. B. FIHLO, F. J. DE ABREU MATOS et M. I. L. MACHADO MADRUGA, *Helv. Chim. Acta*, 59, 1976, p. 2437.

(7) $[\alpha]_D$-70° (C = 0,35; $CHCl_3$); infrarouge ($CHCl_3$, cm^{-1}) : 3 400, 1 740, 1 620; ultraviolet [EtOH, λ_{max} nm (ε)] : 214 (51 000), 256 (14 600), 286 (12 200) 294 (12 200) et 306 (9 800); DC [EtOH, λ_{max} nm (Δε) : 225 (+ 20,0), 250 (− 4,0), 275 (+ 6,0), 305 (+ 4,8); RMN ^1H (240 MHz (12), $CDCl_3$, δ.10^{-6}/TMS, JHz) : 8,65 ($N_{a'}-H$); 7,5-7,1 (4 H aromatiques); 6,84 (s, 1 H, C_9-H); 6,11 (s, 1 H, $C_{12}-H$); 5,90 (dd, 1 H, $J_{14,15}$ = 9,5 et $J_{3,14}$ = 3,0, $C_{14}-H$); 5,60 (d, 1 H, J = 9,5, $C_{16'}-H$); 5,46 (s, 1 H, $C_{17}-H$); 5,22 (d, 1 H, $J_{14,15}$ = 9,5, $C_{15}-H$); 5,19 (m, 1 H, $C_{15'}-H$); 3,93 (s, 3 H) et 3,80 (s, 3 H) $C_{11}-OCH_3$ et $C_{16}-CO_2CH_3$; 2,64 (s, 3 H, N_a-CH_3) 2,09 (s, 3 H, $OCOCH_3$); 1,04 (t, 3 H, J = 7,0, $C_{18'}-H$) et 0,58 (t, 3 H, J ~ 7, $C_{18}-H$); L'attribution respective des signaux à 5,60 et 5,22.10^{-6} après expériences de double irradiation, contredit celle de J.-P. Kutney et coll. (13); SM (pics à *m/e*) : 736, 734 ($M^{+\cdot}$), 675, 674, 612, 611, 610, 598, 575, 573, 562, 469, 409, 367, 343, 282, 278, 138, 136, 135, 124, 122, 121, 107.

(8) DC : 205 (− 6,2), 255 (+ 7,2), 295 (− 0,8), 315 (− 0,8); RMN ^1H : 7,74 ($N_{a'}-H$); 7,5-7,0 (4 H aromatiques); 6,09 (s, 1 H, $C_{12}-H$); 5,90 (dd, 1 H, $J_{14,15}$ = 9,5 et $J_{3,14}$ = 3,0, $C_{14}-H$); 5,60 (m, 1 H, $C_{15'}-H$); 5,43 (s, 1 H, $C_{17}-H$); 5,20 (d, 1 H, J = 9,5, $C_{15}-H$); 4,60 (d, 1 H, J = 8,0, $C_{16'}-H$), 3,84 (s, 3 H) et 3,80 (s, 3 H) $C_{11}-OCH_3$ et $C_{16}-CO_2CH_3$; 2,71 (s, 3 H, N_a-CH_3); 2,10 (s, 3 H, $OCOCH_3$); 0,95 (t, 3 H, J = 7,0, $C_{18'}-H$) et 0,50 (t, 3 H, J ~ 7, $C_{18}-H$); SM : 736, 734 ($M^{+\cdot}$), 675, 674, 612, 611, 610, 598, 575, 573, 562, 522, 469, 409, 343, 282, 278, 138, 135, 124, 122, 121, 107. Le spectre de RMN du ^{13}C est décrit dans E. WENKERT, E. W. HAGAMAN, N. KUNESCH, N. Y. WANG et B. ZSADON, *Helv. Chim. Acta*, 59, 1976, p. 2711.

(9) N. NEUSS, M. GORMAN, N. J. CONE et L. L. HUCKSTEP, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 783.

(10) $[\alpha]_D$-26° (C = 0,33, $CHCl_3$); infrarouge 1 745, 1 620; ultraviolet : 214 (45 200), 222 (ép. 36 700), 254 (13 000), 286 (9 000), 295 (8 500), 304 (ép. 7 000); DC : 250 (+ 17,0), 295 (+ 0,2), 305 (+ 0,4) : RMN ^1H : 7,43 (d, J = 8,0, 1 H aromatique); 7,25-7,03 (d, dd, dd, 3 H aromatiques); 6,53 (s, 1 H, C_9-H); 6,12 (s + m, 2 H, $C_{12}-H$ + $C_{15'}-H$); 5,82 (dd, 1 H, J = 10,0 et 3,6, $C_{14}-H$); 5,40 (s, 1 H, $C_{17}-H$); 5,20 (d, 1 H, J = 10, $C_{15}-H$); 5,18 (d, 1 H) et 4,94 (d, 1 H) J_{AB} = 12,8, $C_{5'}-H$; 3,90 (s, 3 H) et 3,80 (s,

3 H) $C_{11}-OCH_3$ et $C_{16}-CO_2CH_3$; 2,71 (s, 3 H, N_a-CH_3); 2,11 (s, 3 H, $OCOCH_3$); 1,13 (t, 3 H, $J_{18',19'}$ = 7,0, $C_{18'}-H$); 0,27 (t, 3 H, J ~ 7, $C_{18}-H$). SM : 732 ($M^{+\cdot}$), 673, 672, 624, 573, 571, 465, 464, 357, 343, 324, 282, 135, 122, 121.

(11) N. Langlois, F. Guéritte, Y. Langlois et P. Potier, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 1487.

(12) S. Kan, P. Gonord, C. Duret, J. Salset et C. Vibet, *Rev. Sc. Instr.*, 44, 1973, p. 1725.

(13) J.-P. Kutney, T. Ibino, E. Jahngen, T. Okutani, A. H. Ratcliffe, A. M. Treasurywala et S. Wunderly, *Helv. Chim. Acta*, 59, 1976, p. 2858.

(14) La publication (13) nous conduit à exposer une partie de nos résultats bien que certains points restent encore inexpliqués (ex. : présence des pics à *m/e* 124 dans les spectres de masse de **7** et **8**).

(15) Numérotation *cf.* J. Le Men et W. I. Taylor, *Experientia*, 21, 1965, p. 508.

(16) F. Guéritte, *Thèse de Doctorat de* 3e *Cycle*, Orsay, 1976.

C.N.R.S.,
Institut de Chimie
des Substances naturelles,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *A propos de l'activité interfaciale des bitumes vis-à-vis de phases aqueuses acides*. Note (*) de **Dominique Depeyre** et **Françoise Durrieu**, présentée par M. Georges Champetier.

On a comparé, dans le cas d'une interface huile/phase aqueuse acide, la tensioactivité de cinq bitumes routiers avec celle de la *n*-dodécylamine et de la cyclododécylamine. On a montré que cette tensioactivité cationique est dans tous les cas du même ordre de grandeur que celle de la cyclododécylamine.

The interfacial activity of five road asphalts is compared with those of n-dodecylamine and cyclododecylamine through the study of an interface oil/acid aqueous phase. This cationic interfacial activity is found in the same range as that of cyclo dodecylamine activity.

INTRODUCTION. — Les bitumes possèdent des propriétés tensioactives ([1]) qui ont permis leur mise en émulsion dans des phases aqueuses basiques, quelquefois sans apport de tensioactifs extérieurs.

On a montré ([2]) par l'étude des tensions interfaciales vis-à-vis de phases aqueuses et par l'étude des tensions d'adhésion avec des solides ([3]) qu'il existait dans les bitumes routiers des bases aminées ayant un effet qualitativement comparable à celui des produits utilisés comme dopes d'adhésivité ([4]).

Comme il est difficile d'extraire les composés tensioactifs des bitumes sans perturber l'équilibre physicochimique du milieu ([2]), on a préféré procéder à une appréciation globale de la tensioactivité cationique des bitumes par comparaison avec celle de deux amines choisies comme références.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — La tension interfaciale σ_0 entre un solvant organique pur et une phase aqueuse ne dépend pratiquement pas du pH de cette dernière. La tension interfaciale σ_i entre une solution de composés polaires dans un solvant organique et une phase aqueuse est telle que ([5]) :

$$(1) \qquad d\sigma_i = -\mathrm{RT}\sum_i \Gamma_i \, d(\ln c_i),$$

où Γ_i est l'excès du corps i par unité de surface de l'interface, et c_i est la concentration de la solution.

L'abaissement de tension interfaciale $\pi = \sigma_0 - \sigma_i$ observé entre les tensions interfaciales σ_0 du solvant pur et σ_i de la solution est donc tel que

$$(2) \qquad d\pi = \mathrm{RT}\sum_i \Gamma_i \, d(\ln c_i).$$

Dans le cas d'une interface phase organique/phase aqueuse, un composé polaire tel qu'une amine à longue chaîne hydrocarbonée s'adsorbera à l'interface de telle sorte que cette chaîne se trouvera dans la phase organique et la partie polaire dans la phase aqueuse, où elle sera ionisée ([5]).

A l'interface, on aura donc présence simultanée de RNH_2 et RNH_3^+, en concentration dépendant du pH des phases aqueuses. D'après la relation (2), σ_i et π varieront donc en fonction du pH des phases aqueuses. On peut exprimer l'abaissement π de tension interfaciale par

$$d\pi = RT\left[\Gamma_{RNH_2} d(\ln c_{RNH_2}) + \Gamma_{RNH_3^+} d(\ln c_{RNH_3^+}) + \Gamma_{H^+} d(\ln c_{H^+})\right]. \tag{3}$$

Les deux amines choisies comme références sont la *n*-dodécylamine et la cyclododécylamine : leurs masses molaires sont très voisines et leurs chaînes hydrocarbonées, aliphatiques et cycloaliphatiques, correspondent à deux des principales classes d'hydrocarbures rencontrées dans les bitumes.

TABLEAU I

Comparaison de l'activité interfaciale de la n-dodécylamine et la cyclododécylamine en solution benzénique

pH de la phase aqueuse	$\Gamma/10^{-10}$ mole.cm^{-2}	
	n-dodécylamine	Cyclododécylamine
0,5	2,80 ± 0,14	1,12 ± 0,35
1	2,34 ± 0,24	1,15 ± 0,35
2	1,40 ± 0,14	0,66 ± 0,14
4	0,34 ± 0,14	0,48 ± 0,14

On a étudié pour ces deux amines, et pour 4 valeurs de pH des phases aqueuses acides, la variation de l'abaissement π de la tension interfaciale en fonction de la concentration c d'une solution benzénique de l'amine. Dans les deux cas, on a trouvé expérimentalement une relation linéaire

$$\pi_{pH} = K_{pH} \ln c + Cte$$

qui nous permet de calculer pour chaque valeur du pH les coefficients Γ_L et Γ_C pour la *n*-dodécylamine et la cyclododécylamine respectivement. Les résultats sont donnés dans le tableau I. Les coefficients ainsi mesurés correspondent pour chaque amine à la somme $\Gamma_{RNH_2} + \Gamma_{RNH_3^+}$ (2).

Nous avons ensuite étudié de la même façon cinq bitumes de provenance et fabrication différentes. On ne connait ni la nature chimique exacte, ni la masse moléculaire des bases qui jouent le role de tensioactifs cationiques dans ces bitumes. On a supposé que toutes les fonctions dosées en tant « qu'azote basique » (6) correspondent à des bases monofonctionnelles de même type que la *n*-dodécylamine et la cyclododécylamine. On peut alors calculer, pour chaque solution de bitume, une concentration équivalente en amine à partir de la concentration connue en poids.

On a alors étudié pour ces cinq bitumes, comme pour les amines, les relations $\pi_{pH} = f(\ln c)$.

Dans le cas de ces cinq bitumes, les relations trouvées sont une fonction linéaire de la concentration équivalente en amine. Ceci nous permet de calculer les coefficients Γ qui sont donnés dans le tableau II. Mais dans ce cas, le coefficient Γ ne corres-

pondra pas à un nombre de moles mais plutôt à un nombre de sites $-NH_2$ par unité de surface.

DISCUSSION DES RÉSULTATS. — On remarque, en examinant le tableau I, que pour les phases aqueuses de pH 4 on obtient des valeurs de Γ_L et Γ_C qu'on peut considérer comme identiques. Et, d'autre part, pour une même amine, on n'observe qu'une très légère différence dans les valeurs de Γ mesurées dans le cas des phases aqueuses de pH 0,5 et 1.

TABLEAU II

Comparaison de l'activité interfaciale de cinq bitumes en solution benzénique

pH de la phase aqueuse	$\Gamma/10^{-10}$ mole.cm^{-2}				
	Bitume n° 1	Bitume n° 2	Bitume n° 3	Bitume n° 4	Bitume n° 5
0	$0,90 \pm 0,09$	$0,61 \pm 0,06$	$0,69 \pm 0,07$	$0,75 \pm 0,07$	$0,62 \pm 0,06$
1	$0,55 \pm 0,07$	$0,52 \pm 0,06$	$0,65 \pm 0,08$	$0,62 \pm 0,07$	$0,59 \pm 0,07$
2	$0,35 \pm 0,06$	$0,53 \pm 0,09$	$0,72 \pm 0,12$	$0,53 \pm 0,09$	$0,28 \pm 0,05$
5	$0,28 \pm 0,05$	$0,45 \pm 0,08$	$0,16 \pm 0,03$	$0,37 \pm 0,07$	$0,28 \pm 0,05$

Mais dans ce cas, le coefficient Γ_L est sensiblement le double de Γ_C. La cyclododécylamine est donc nettement moins tensioactive : l'interface est dans ce cas moins riche en ions RNH_3^+, principaux responsables de l'abaissement de tension interfaciale, que dans le cas de la *n*-dodécylamine. Cette différence peut s'expliquer par la différence de la structure géométrique de leur chaîne hydrocarbonée, mais aussi par la différence de leur solubilité dans le solvant organique ([7]).

Toutes les valeurs de Γ trouvées dans le cas des bitumes (tableau II) sont équivalentes ou inférieures aux valeurs de Γ_C mesurées pour la cyclododécylamine (tableau I).

Le bitume n° 1 apparaît comme le plus actif : il a la plus forte valeur de Γ pour le pH 0, et montre la plus forte variation de Γ lorsque le pH de la phase aqueuse varie de 5 à 0.

Tous les bitumes ont des valeurs de Γ très voisines pour les pH 0 et 1. Les bitumes n° 1 et 2, ont des valeurs de Γ très peu différentes pour ces valeurs du pH, alors que le bitume n° 2 a une teneur en azote basique double de celle du bitume n° 1. Pour le plus basique de tous (bitume n° 5) le coefficient Γ ne se différencie pas de celui trouvé pour les autres.

CONCLUSION. — Compte tenu de la faible variation de Γ observée pour tous les bitumes lorsque le pH de la phase aqueuse varie de 2 à 0, on peut penser que, dès le pH 2, on atteint une concentration maximale de la couche interfaciale en ions formés à partir des bases du bitume. Mais cette concentration maximale est plus faible que ce qu'elle est dans le cas de la cyclododécylamine. La tensioactivité cationique des bitumes est donc inférieure à celle de la cyclododécylamine, mais il faut remarquer qu'elle est dans tous les cas du même ordre de grandeur.

(*) Séance du 28 mars 1977.

([1]) E. Prevost, *R.G.R.A.*, 520, 1976, p. 377.

([2]) F. Durrieu, *Thèse* 3[e] *cycle*, Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris, 1977.

([3]) J. Guastalla, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° spécial *Colloque « Adhésion et Physicochimie des surfaces solides »*, Mulhouse, 8-10 octobre 1969, p. 21.

([4]) R. Dron, *Advances in Chemical Series*, A.C.S., Washington, 43, 1964, p. 130.

([5]) J. T. Davies et E. K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, Academic Press, New York, London, 1963.

([6]) J. Lamathe, *Chimie Analytique*, 49, 1967, p. 119.

([7]) C. J. Cante, J. E. McDermott, F. Z. Saleeb et H. L. Rosano, *J. Colloid and Interface Sc.*, 50, (1), 1975, p. 1.

D. D. :
Laboratoire de Génie
et Informatique chimiques,
École centrale
des Arts et Manufactures,
Grande Voie des Vignes,
92290 *Châtenay-Malabry;*

F. D. :
Service de Chimie,
Laboratoire central
des Ponts-et-Chaussées,
58, *boulevard Lefebvre,*
75732 *Paris Cedex* 15.

ÉLECTROCHIMIE. — *Propriétés électrochimiques du pérylène solide en milieu aqueux.* Note (*) de **Roger Vallot** et **Liang Tsé Yu**, présentée par M. Georges Champetier.

On montre que des électrodes poreuses constituées par un mélange de graphite et de pérylène solide permettent l'étude électrochimique de ce dernier dans l'eau.

Pour les pH inférieurs à 3, on observe, à 0,95 V/ENH, l'oxydation du pérylène en cation pérylénium divalent. Celui-ci en présence d'eau se dismute irréversiblement pour donner la 3.10 pérylène quinone qui se réduit réversiblement en 3.10 dihydroxy-pérylène. Le potentiel de ce système, égal à 0,405 V/ENH à pH 0,3 décroît de 60 mV par unité de pH entre pH 0,3 et pH 14.

The electrochemical behavior of solid perylene in aqueous media is studied by means of triangular sweep voltamperometry using a graphite-perylene powder electrode.

For pH < 3, *perylene* (Pn) *is oxidized into perylenium dication* (Pn^{2+}) *at* 0.95 V.NHE. *In the presence of water,* Pn^{2+} *is irreversibly disproportionated into* 3,10 *perylene quinone. The latter is a reversible redox system, the zero current potential of which is* 0.405 ± 0.005 V/NHE *at* pH 0.3. *It decreases by* — 60 mV/pH *when the* pH *increases.*

L'étude des propriétés rédox du système pérylène$^{\cdot +}$/pérylène^{2+} dans les mélanges HF-eau et H_2SO_4-eau à forte teneur en acide a montré que ce système peut être utilisé comme référence interne de potentiel indépendante du solvant [(1), (2)]. Cependant, lorsque le pourcentage pondéral de l'acide est inférieur à 70 % pour HF et 85 % pour H_2SO_4, le pérylène devient insoluble et les techniques classiques ne sont plus utilisables pour en étudier les propriétés rédox.

On se propose d'exposer ici les résultats obtenus en voltamétrie à balayage linéaire lent de potentiel sur des électrodes constituées de pérylène solide, dans des solutions aqueuses de pH compris entre −0,3 et 14.

La figure 1 représente l'électrode de pérylène. Le principe de sa réalisation est identique à celle décrite par ailleurs (3) dans le cas des polyquinones. La partie active est constituée par un mélange intime de graphite pur et de pérylène pulvérulents. La granulométrie de ces deux composés est comprise entre 50 et 63 μ et le compactage a été effectué sous une pression de l'ordre de 1 kg/cm².

La figure 2 représente le voltampérogramme relevé dans l'acide sulfurique 2,5 M à la vitesse de 25 mV/mn sur une électrode contenant 1,5 mg de pérylène dispersé dans 198,5 mg de graphite. Lorsqu'on balaye, à des potentiels inférieurs à 900 mV/ENH, le courant d'électrolyse reste confondu avec le courant résiduel obtenu sur électrode de graphite pur (courbe *a*). En revanche, lorsque le domaine de balayage est étendu à des valeurs supérieures à 900 mV/ENH, on observe alors, au cours du premier balayage en oxydation, un pic A situé à 1 000 mV, traduisant une oxydation irréversible du pérylène et, au cours du balayage en retour un pic de réduction B suivi d'un pic d'oxydation C. Au cours des cycles ultérieurs, le pic A n'est plus observable et, seuls, subsistent les pics B et C.

Les potentiels de « pied de pic » ε correspondent à l'extrapolation à courant nul de la montée linéaire d'un pic, le potentiel à courant nul $E_{BC} = (E_B + E_C)/2$ (qui ne peut seulement être défini que dans le cas d'un système réversible) sont indépendants des para-

mètres physiques tels que la vitesse de balayage, la conductivité de l'électrolyte, le pourcentage pondéral en pérylène. Par conséquent, nous les considérerons comme des invariants caractéristiques d'un système rédox. Ils serviront donc par la suite à en décrire le comportement.

Les quantités d'électricité Q_A, Q_B et Q_C définies par les surfaces comprises entre les pics et le courant résiduel sont également indépendantes des paramètres physiques précédents, exception faite du pourcentage pondéral en pérylène (*fig.* 3).

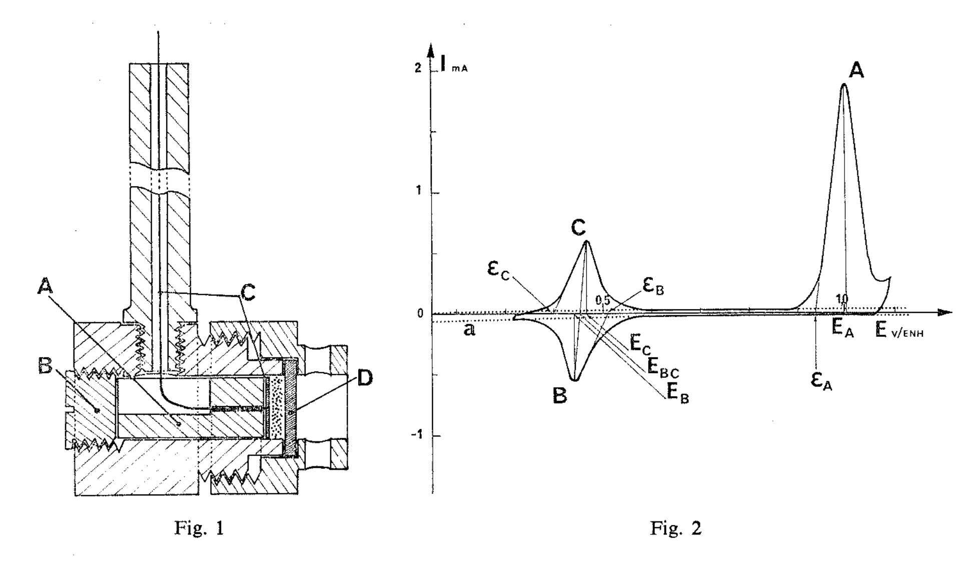


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Schéma de l'électrode de pérylène : A, entretoise; B, vis permettant le serrage du matériau à étudier, entre C, plaque de platine et D, verre fritté.

Fig. 2. — Voltampérogramme relevé sur une électrode de pérylène (conditions imposées, *voir* texte).

Pour les valeurs les plus faibles du pourcentage, Q_A atteint six équivalents par mole de pérylène. En outre, on a toujours :

$$Q_B = Q_C \qquad \text{et} \qquad Q_A/Q_B = 3{,}1.$$

Sur la figure 4 se trouve illustrée l'influence du pH sur les potentiels E_{BC} ε_C, ε_B.

Si le potentiel à courant nul E est assimilé au potentiel standard du système, on peut conclure que la réaction rédox correspondant aux pics B et C fait intervenir un proton par électron échangé. En outre, l'identité de variation des potentiels de « pieds de pic » avec le potentiel à courant nul nous suggère qu'il est possible d'utiliser un de ces trois potentiels pour déterminer le rapport existant entre le nombre de protons et d'électrons consommés. Sur la figure 4 se trouve également portée la variation de ε_A (puisque l'on ne peut définir de potentiel de courant nul pour le pic A en fonction du pH). Compte tenu de l'hypothèse précédente, on doit donc admettre que le pic A correspond, pour les milieux les plus acides, à une réaction électrochimique.

Pour les pH moins acides, le pic A subit une déformation en relation avec la présence de nucléophile provenant des tampons utilisés pour la fixation du pH.

D'autre part, la forme des pics rappelle celle que l'on observe en électrochimie en couche mince ([4]) ou sur un film absorbé ([5]). Le courant d'électrolyse correspondant au pic A,

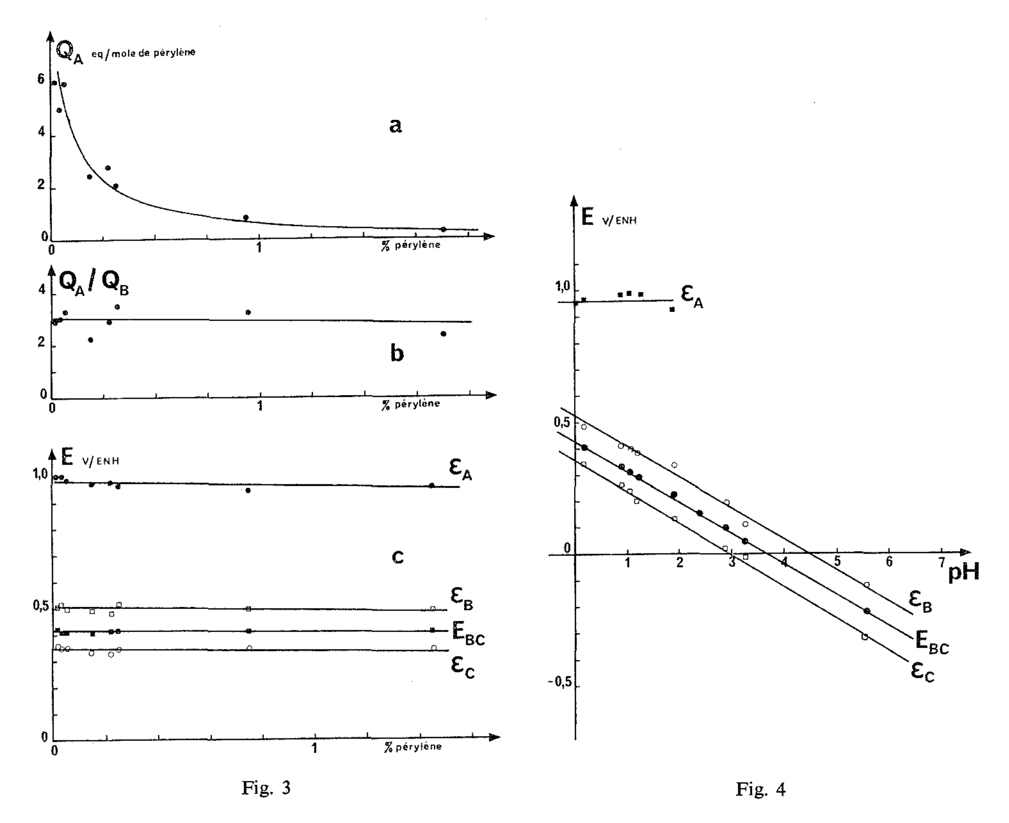


Fig. 3

Fig. 4

Fig. 3. — Influence du pourcentage pondéral sur : *a*, bilan faradique, exprimée en équivalents par mole; *b*, le rapport Q_A/Q_B; *c*, les potentiels ε_A, ε_B, ε_C et E_{BC}.

Fig. 4. — Influence du pH sur les potentiels ε_A, ε_B, ε_C et E_{BC}.

relevé pour les plus faibles vitesses de balayage dans les milieux les plus conducteurs obéit approximativement à l'équation établie en électrochimie en couche mince ([4])

$$i = 4\, i_{max} \left[\frac{\exp(n\,F/RT)(E-E_0)}{(1+\exp(n\,F/RT)(E-E_0))^2} \right].$$

Dans ces conditions, nous devons assimiler i_{max} à l'intensité du courant de pic i_p et E_0 au potentiel de pic E_p, les autres paramètres ayant leur signification usuelle.

L'analyse des résultats concernant le pic A nous conduit à donner au nombre d'électrons échangés n une valeur voisine de 2.

L'ensemble des données publiées par ailleurs [(6), (7)] montre que le pérylène est oxydé irréversiblement en milieu aqueux par l'acide chromique 0,1 N en 3.10 pérylène quinone.

Celle-ci, en milieu sulfurique normal présente un voltampérogramme constitué d'un couple de pics dont le potentiel à courant nul est égal à 405 mV/ENH, valeur identique à celle relevée dans les mêmes conditions pour le couple B et C. Le pic B correspondrait donc à la réduction de la 3.10 pérylène quinone en 3.10 di-hydroxy-pérylène et le pic C à la réoxydation de ce dernier.

Compte tenu des résultats exposés précédemment, le pic A correspondrait donc à la réaction globale

$$C_{20}H_{12} - 2e \rightarrow C_{20}H_{12}^{++}.$$

Le cation pérylénium divalent, en présence d'eau, subirait une dismutation irréversible analogue à celle proposée par Ristagno et Shine (7)

$$3C_{20}H_{12}^{++} + 2H_2O \rightarrow C_{20}H_{10}O_2 + 6H^+ + 2C_{20}H_{12}.$$

Des études sont actuellement en cours pour élucider l'influence de divers nucléophiles sur ces deux réactions.

(*) Séance du 7 février 1977.

(1) H. Menard, S. P. Masson, S. Devinck et B. Tremillon, *J. Electr. Anal. Chem. and Interf. Chem.*, 1975.

(2) M. Bouchet et D. Bauer, *Ibid.*, 63, 1975, p. 171.

(3) R. Vallot, J. Gal, R. Messina et L. T. Yu, 25e *réunion I.S.E.*, Brighton, septembre 1974.

(4) F. C. Anson et A. T. Hubbard, *Anal. Chem.*, 38, 1966, p. 58.

(5) E. Laviron, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 37-17.

(6) Zinke et Interkreuter, *M. h. Chem.*, 40, 1919, p. 405.

(7) Zinke et Shopper, *M. h. Chem.*, 44, 1923, p. 365.

(8) C. V. Ristagno et H. S. Shine, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 4050.

Laboratoire d'Energétique biochimique,
E.R.A. n° 469,
U.E.R. de Sciences,
Université Paris - Val-de-Marne,
avenue du Général-de-Gaulle,
94010 *Créteil Cedex.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Oxydation galvanostatique d'hydrogène atomique absorbé par des électrodes d'or.* Note (*) de **Félisa Chao** et **Max Costa**, présentée par M. Fernand Gallais.

L'oxydation galvanostatique d'hydrogène atomique formé cathodiquement et absorbé par des électrodes massives d'or, met en évidence deux temps de transition : le premier correspond à l'hydrogène diffusif et le second à de l'hydrogène chimisorbé dont le taux de recouvrement est très supérieur à celui que l'on observe sur de l'or pur.

The galvanostatic oxidation of atomic hydrogen absorbed by solid polycrystalline gold electrodes, shows two transition times: the more cathodic one is due to diffusive hydrogen and the other one to adsorbed hydrogen. The surface coverage, very small with pure gold, is close to that of these electrodes.

Nous avons montré [(1), (2)] que des traces d'hydrogène atomique formé cathodiquement sur des électrodes d'or peuvent migrer dans la masse du métal et en modifier les propriétés optiques; cet hydrogène peut ensuite diffuser vers la surface du métal et être oxydé électrochimiquement. Nous allons étudier l'oxydation galvanostatique de l'hydrogène absorbé par des électrodes d'or massives, planes, polycristallines, en milieu d'acide sulfurique normal. Nous avons réalisé ces expériences à partir d'électrodes chargées en hydrogène dans des conditions identiques : polarisation constante à -80 mV/E.N.H. pendant 30 mn.

Les figures 1, 2 et 3 montrent l'évolution du potentiel de ces électrodes lorsqu'on leur impose des courants constants de 2,5 à 10 μA/cm^2. Ces courbes mettent en évidence deux temps de transition τ_1 et τ_2 dont l'évolution en fonction du courant imposé est résumée dans le tableau.

TABLEAU

i (A.cm^{-2})	τ_1 (s)	τ_2 (s)	$i\,\tau_1^{1/2}$	$i\,\tau_2$	C_s^0 (at.cm^{-2})	C_v^0 (at.cm^{-2})
$2,5.10^{-6}$	300	78	$4,3.10^{-5}$	$1,95.10^{-4}$	$1,22.10^{15}$	$1,36.10^{20}$
5.10^{-6}	110	42	$5,2.10^{-5}$	$2,10.10^{-4}$	$1,31.10^{15}$	$1,65.10^{20}$
10.10^{-6}	13	21	$3,6.10^{-5}$	$2,10.10^{-4}$	$1,31.10^{15}$	$1,14.10^{20}$

Dans la première vague, le temps de transition τ_1 varie comme l'inverse du carré du courant imposé, indiquant comme nous le montrerons, un processus gouverné par la diffusion d'hydrogène du sein du métal vers la surface. Pour la seconde vague, le temps de transition τ_2 est inversement proportionnel à l'intensité, et nous verrons qu'un processus impliquant l'oxydation d'hydrogène adsorbé peut expliquer cette loi de variation. La figure 3 montre que lorsqu'on supprime le courant d'oxydation, le potentiel évolue rapidement vers une valeur très cathodique indiquant que ceci prouve bien que de l'hydrogène diffuse du sein du métal vers la surface.

Nous allons rendre compte du premier processus en calculant le profil de concentration en hydrogène qui s'établit dans le métal pendant la charge, puis l'équation de la concentration superficielle en fonction du temps pendant la décharge. Nous supposerons une

diffusion moyenne uniforme dans la masse, avec un coefficient de diffusion D du même ordre de grandeur que celui que nous avons mesuré dans des membranes d'or (2) ($D = 5.10^{-12}\ cm^2.s^{-1}$).

Nous intégrons donc dans les conditions de la diffusion semi-infinie, la seconde équation de Fick en admettant que la concentration superficielle est une constante C_v^0 déterminée par le potentiel imposé.

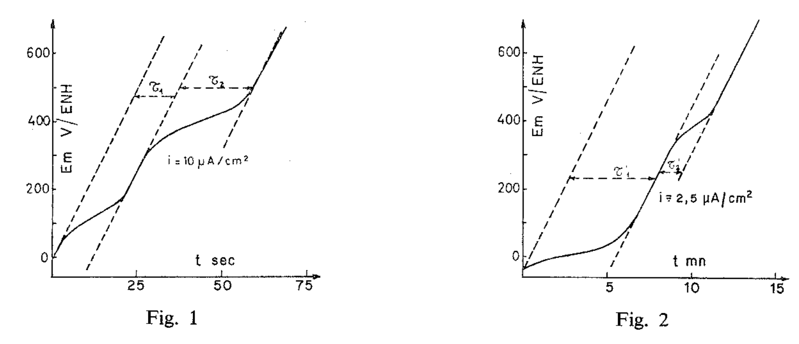


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Oxydation galvanostatique de l'hydrogène absorbé par une électrode d'or : $i = 2,5\ \mu A/cm^2$.

Fig. 2. — Oxydation galvanostatique de l'hydrogène absorbé par une électrode d'or : $i = 10\ \mu A/cm^2$.

A l'instant t_0 où l'on cesse de polariser, on a un profil de concentration d'hydrogène dans le métal que l'on peut confondre avec sa tangente pour $x = 0$, x étant la distance à la surface

(1) $$C(x, t_0) = C_v^0 \left[1 - \frac{x}{\sqrt{\pi D t_0}} \right],$$

$\sqrt{\pi D t_0}$ est la profondeur de pénétration de l'hydrogène au temps t_0 (0,3 μ par minute).

Lorsqu'on arrête la polarisation et que l'on consomme l'hydrogène galvanostatiquement, une nouvelle loi de diffusion s'établit que l'on peut calculer en intégrant la relation de Fick avec comme nouvelles conditions aux limites la relation (1) et

(2) $$\left(\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{-i}{F D} = \text{Cte}.$$

Dans ces conditions la solution est pour $x = 0$:

(3) $$C(0, t) = C_v^0 - \frac{2 C_v^0 \sqrt{t - t_0}}{\pi \sqrt{t_0}} - \frac{2 i \sqrt{t - t_0}}{F \sqrt{\pi D}}.$$

Le temps de transition τ_1 correspond à la valeur de $t - t_0$ pour laquelle $C(0, t) = 0$. Dans le cas où $\tau_1^{1/2} \ll (\pi/2).t_0^{1/2}$, on peut écrire :

(4) $$i \tau_1^{1/2} \sim \frac{C_v^0 F \sqrt{\pi D}}{2} = \text{Cte}.$$

Ceci correspond au cas où le temps de charge est assez long, et où le courant d'oxydation galvanostatique est assez élevé pour que l'hydrogène consommé ne provienne que du voisinage de la surface où l'on peut considérer la concentration comme constante. On peut interpréter par ce schéma, la première vague des courbes galvanostatiques des figures 1, 2 et 3 comme le montre le tableau ($i\,\tau_1^{1/2} \sim$ Cte).

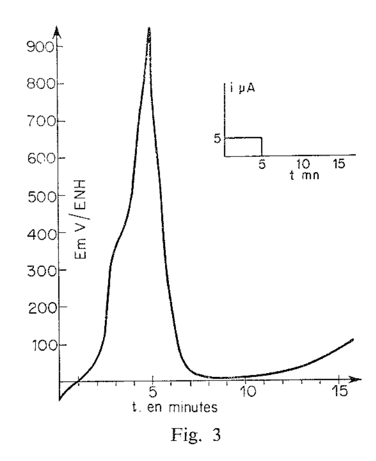


Fig. 3

Fig. 3. — Évolution du potentiel d'une électrode d'or chargée d'hydrogène au cours d'une oxydation galvanostatique à 5 µA/cm² et après la suppression du courant.

La deuxième vague des courbes des figures 1, 2 et 3 peut s'expliquer par un processus de décharge d'hydrogène adsorbé à la surface. Dans ce cas si C_S^0 est la concentration superficielle d'hydrogène adsorbé à $t = t_0$ et C_S celle qui reste à l'instant t, on a

$$(5) \qquad \frac{i}{F} = -\frac{dC_S}{dt} \quad \text{et} \quad C_S = C_S^0 - \frac{it}{F}.$$

Le temps de transition τ_2 ($C_S = 0$) est donc tel que $i\,\tau_2 = FC_S^0$.

Cette relation permet le calcul de C_S^0, exprimé en atomes grammes par centimètre carré, en utilisant les valeurs de $i\,\tau_2$ données dans le tableau. De la même façon on peut calculer C_V^0 à partir de la relation (4) et des valeurs de $i\,\tau_1^{1/2}$ du tableau.

Les valeurs trouvées pour C_S^0 et C_V^0 sont à comparer aux nombres d'atomes d'or présents respectivement par unité de surface et par unité de volume. Les échantillons utilisés étant polycristallins nous prendrons pour nombre d'atomes d'or à la surface une valeur moyenne de 10^{15} atomes par centimètre carré. Le coefficient de rugosité de nos échantillons variant entre 1,2 et 1,3 ([3]), les valeurs expérimentales de C_S^0 correspondent donc à un recouvrement voisin d'un atome d'hydrogène par atome d'or.

Dans le volume le nombre d'atomes d'or est de $5{,}93 \cdot 10^{22}$ atomes par centimètre cube. La valeur calculée C_V^0 — qui correspond à la teneur moyenne d'hydrogène dans le réseau de l'or au voisinage de la surface — est donc de l'ordre de $2{,}3 \cdot 10^{-3}$ atomes d'hydrogène par atomes d'or, soit 0,26 ml/g. Cette valeur est très élevée si on la compare aux concentrations trouvées pour les métaux de la même famille en adsorption en phase

gazeuse [(4), (5)]. Cependant, il faut noter que l'hydrogène atomique formé électrochimiquement est toujours absorbé par les métaux en quantité plus grande que l'hydrogène gazeux (4) car d'une part on n'a pas à mettre en jeu d'énergie pour dissocier la molécule et que d'autre part les pressions locales à la surface peuvent être très élevées. De plus, les concentrations citées dans la littérature sont des valeurs volumiques moyennes alors que dans notre cas, il s'agit d'une valeur correspondant à une zone superficielle où existent souvent des surconcentrations (4).

Il est bien connu dans le cas de systèmes métal-gaz que le transfert d'atomes superficiels vers le volume implique une énergie d'activation, alors qu'il n'en est pas de même pour la réaction inverse : ceci est dû à une différence d'énergie de liaison avec le métal, l'espèce adsorbée étant la plus fortement liée. L'isotherme $C_S = f(C_v)$ présente (dans ce cas) une pente très forte à l'origine et une saturation de la surface à partir d'une valeur faible de la concentration en volume. Nous pouvons supposer que le système or-hydrogène a un comportement de ce type : lorsque C_v est nul ou très faible la concentration en hydrogène superficiel est également très faible : Will et Knorr (6) trouvent des taux de recouvrement de l'ordre de 3 % sur des électrodes non chargées. Dans notre cas, C_v est plus élevé et nous trouvons un taux de recouvrement voisin de 1. Ceci explique pourquoi des électrodes recuites sous hydrogène et contenant donc de l'hydrogène occlus [(4), (7)] ont des propriétés différentes de celles de l'or pur vis-à-vis de l'hydrogène; le fait que l'hydrogène diffusif soit oxydé à un potentiel plus faible que l'hydrogène superficiel, montre bien que le second est plus fortement lié.

(*) Séance du 4 avril 1977.

(1) F. Chao et M. Costa, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 603.
(2) F. Chao, M. Costa et P. Elkaim, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 639.
(3) F. Chao, M. Costa et A. Tadjeddine, *Surf. Sc.*, 46, 1974, p. 265.
(4) D. P. Smith, *Hydrogen in Metals*, University of Chicago Press, 2e éd., 1968.
(5) N. N. Engel et J. E. Johnston, *Hydrogène dans les Métaux*, Congrès International, Paris, 1972 édition Science et Industrie, p. 60.
(6) F. G. Will et C. A. Knorr, *Zeit. Electrochem.*, 64, 1960, p. 270.
(7) M. Rosen et S. Schuldiner, *Electrochim. Acta*, 18, 1973, p. 687.

Laboratoire
d'Électrochimie interfaciale du C.N.R.S.,
1, *place Aristide-Briand*,
92190 *Meudon-Bellevue.*

SPECTROCHIMIE. — *Étude en spectrographie infrarouge de quelques amido et thioamidophosphates. Influence sur le motif* P_{IV}-NH *des substituants du phosphore.* Note (*) de **Raymonde Mathis**, **Thérèse Bouissou**, **Michèle Barthelat**, **Jacques Khemdoudi** et **Naceur Ayed**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude de la vibration de valence NH (nombres d'onde ν_{0-1} — ν_{0-2}, effets de solvants sur ν_{0-1}) montre l'influence sur le motif P_{IV} — NH de la substitution de O par S et de OC_6H_5, par OC_2H_5 et C_6H_5 dans les composés $(C_6H_5O)_2$ P (O) NHR.

A study of the 0-1 *and* 0-2 *absorption bands due to* NH *stretching vibrations has been made on compounds of general formula* Y_2P (X) NHR (Y = C_6H_5, C_6H_5O, C_2H_5O; X = O or S; R = alcoyl). *The* NH *group is "more acidic" (greater solvent effect, lower anharmonicity) when* X = OC_2H_5 *or* OC_6H_5 *than when* X = C_6H_5. NH *group is "more acidic" in thionophosphoryl* (X = S) *than in phosphoryl* (X = O) *compounds. Some observation have been made on the stretching frequency of the* P → O *and* P—N *stretching vibration.*

Dans une étude antérieure ([1]), nous avons montré que le proton (N) H était plus acide dans les diéthylthioamidophosphates $(C_2H_5O)_2P$ (S) NHR que dans les diéthylamidophosphates $(C_2H_5O)_2P$ (O) NHR. Les mesures rassemblées ici dans le tableau permettent la comparaison de composés de type $(C_6H_5O)_2P$ (X) NHR, $(C_2H_5O)_2P$ (X) NHR, $(C_6H_5)_2P$ (X) NHR, pour X = O, S. (Les composés 9 à 14 ont été rappelés comme termes de comparaison).

L'ensemble des données rassemblées dans ce tableau permet les remarques suivantes :

I. Isomères autour de la liaison P—N. — On observe une seule bande ν_{0-1} (NH) libre et ν_{0-2} (NH) libre dans les composés X = O, deux bandes dans les composés X = S (sauf pour R = *t* bu ou C_6H_5). Ces observations sont analogues à celles faites pour les diéthylamidophosphates.

II. Influence des solvants sur ν_{0-1} (NH). — 1° On observe une augmentation considérable de l'acidité de (N) H, en passant de Y = C_6H_5 à X = OR [composés 7,8 → 13,14 → 5,6]; cette augmentation de l'acidité est estimée d'après l'abaissement plus grand du nombre d'onde ν_{0-1} (NH) libre, dans les solvants polaires $\nu_{CCl_4} - \nu_{dioxanne}$ ou $\nu_{CCl_4} - \nu_{HMPT}$ par exemple. Ceci peut être interprété en termes de délocalisation du doublet de l'atome d'azote vers les orbitales *d* du phosphore; ces orbitales *d* ont une énergie plus basse et par suite sont plus accessibles, quand on remplace X = C_6H_5 par X = OR, groupement plus électronégatif.

Un argument favorable à cette interprétation est apporté par le fait que, lorsque les doublets des atomes d'oxygène des substituants OR — qui entrent en compétition avec celui de l'azote pour l'utilisation des orbitales *d* du phosphore — ont la possibilité de se délocaliser par ailleurs dans un noyau aromatique [OC_6H_5], l'acidité de (N) H augmente.

Les résultats observés pour l'anharmonicité $2\,\Delta\nu_{1-2}$ du vibrateur NH confirment ceux relatifs aux effets de solvants ($2\,\Delta\nu_{1-2}$ décroît quand on passe de Y = C_6H_5 à Y = OC_2H_5 et à Y = OC_6H_5).

2° Les abaissements des nombres d'ondes $\nu_{CCl_4} - \nu_{solvant\ polaire}$ observés dans une douzaine de solvants (tableau) sont un peu plus grands, pour X = S que pour X = O, dans le cas des diphénylamidophosphates, comme dans le cas des diéthylamidophosphates.

TABLEAU

Composés Y_2P (X) NHR	ν_{NH} CCl_4 (cm^{-1}) (A)	(B)	(C)	(D)	(E)	ν_{NH} solvant (cm^{-1}) (F)	(G)	(H)	(I)	(J)	(K)	(L)	(M)	(N)	(O)	(P)	(Q)	ν_{PN} (cm^{-1})
$(O\varnothing)_2P$ (O) NHMe.....1	3 441	6 738	144	3 230	211	3 427	3 423	3 433	3 410	3 357	3 298	3 295	3 266	3 155	3 149	143	292	926
$(O\varnothing)_2P$ (O) NHtBu....2	3 405	6 667	143	3 194	211	3 396	3 392	3 397	3 379	3 330	3 283	3 195	3 248	3 150	3 156	122	249	928
$(O\varnothing)_2P$ (O) NHC_6H_{11}..3	3 415	6 686	144	3 206	210	3 405	3 401	3 407	3 386	3 336	3 230	3 210	3 250	3 149	3 147	133	268	925
$(O\varnothing)_2P$ (O) NH$\varnothing$.....4	3 414	6 689	139	3 190	224	3 398	3 392	3 403	3 369	3 288	3 271	3 177	3 170	3 132	3 073	184	340	945
$(O\varnothing)_2P$ (S) NHiPr.....5	3 415 3 390	6 688 6 640	142 140	3 303 3 277	112 113	3 405 3 387	3 401 3 375	3 409	3 400	3 319	3 229	3 260	3 260	3 125	3 110	144	290	943
$(O\varnothing)_2P$ (S) NH$\varnothing$......6	3 411	6 684	138	3 258	152	3 397	3 390	3 403	3 375	3 284	3 275	3 260	3 160	3 115	3 067	182	344	962
$\varnothing_2P$ (S) NHiPr........7	3 384 3 360	6 608 6 560	160 160	– –	– –	3 353	3 379 3 359	3 384	3 370	3 323	3 274	3 260	3 245	3 165	3 162	97	210	990
$\varnothing_2P$ (S) NHtBu........8	3 364	6 530	168	–	–	3 356	3 362	3 367	3 355	3 317	3 330	3 307	–	–	–	90	–	990
$(OEt)_2P$ (O) NHMe....9	3 441	6 735	147	3 230	211	3 432	3 433	3 438	3 419	3 384	3 310	3 307	3 302	3 215	3 205	111	236	959
$(OEt)_2P$ (O) NHC_6H_{11}.10	3 417	6 691	143	3 207	210	3 409	3 408	3 412	3 400	3 361	3 314	3 268	3 285	3 170	3 180	107	237	958
$(OEt)_2P$ (O) NHtBu...11	3 409	6 670	148	3 200	209	3 400	3 402	3 405	3 392	3 358	3 314	3 260	3 285	3 208	3 206	95	203	961
$(OEt)_2P$ (S) NHnBu...12	3 431 3 402	6 719 6 672	143	3 320	97	3 421 3 392	3 420 3 395	3 425 3 398	3 408	3 355	3 308	3 298	3 268	3 177	3 162	123	254	955
$(OEt)_2P$ (S) NHiPr....13	3 418 3 386	6 692	144	3 305	97	3 410 3 385	3 410 3 382	3 415 3 384	3 395 3 362	3 347	3 297	3 292	3 260	3 160	3 154	121	248	956
$(OEt)_2P$ (S) NH$\varnothing$.....14	3 418	6 696	140	3 276	142	3 408	3 399	3 409	3 416	3 314	3 257	3 244	3 210	–	3 125	161	293	960

Le spectrographe utilisé était un spectrographe « Perkin-Elmer » modèle 125; (l) libre; (p) polymère.

(A) $\nu_{01(l)}$; (B) $\nu_{02(l)}$; (C) $2\,\Delta\nu_{1-2}$; (D) $\nu_{01(p)}$; (E) $\nu_{01(l)} - \nu_{01(p)}$; (F) CS_2; (G) CH_2Cl_2; (H) $CHCl_3$; (I) C_6H_6; (J) CH_3CN; (K) dioxan.; (L) dibutyl éther; (M) DMF; (N) Pyrid.; (O) HMPT; (P) $\nu_{CCl_4} - \nu_{diox}$; (Q) $\nu_{CCl_4} - \nu_{HMPT}$.

Ici encore, les composés thiono (X = S) ont un proton (N) H un peu plus acide que les composés X = O : ce qui est à première vue surprenant, l'atome de soufreét ant moins électronégatif que celui de l'oxygène; ce qui peut s'interpréter par une moins bonne utilisation des orbitales *d* du phosphore par les doublets du soufre (volumineux), que par ceux de l'oxygène.

3° On observe, pour les amidophosphates en solution dans le tétrachlorure de carbone, entre 3 300 et 3 100 cm^{-1}, une bande ν_{NH}, plus large que la bande ν_{NH} (libre), dont le nombre d'onde ne varie pas par dilution et qui disparaît pour des dilutions élevées (M/5 000 pour X = O, M/2 000 pour X = S). Cette bande d'association correspond vraisemblablement à un polymère cyclique. Nous avons mesuré les différences ν_{0-1} (NH) libre $-\nu_{0-1}$ (NH) polymère pour l'ensemble des composés du tableau. Cet abaissement de fréquence $\nu_l - \nu_p$ est caractéristique de la liaison hydrogène P–X...H–N. Il dépend donc essentiellement de deux facteurs :

(*a*) la basicité de (P) X (ou la polarité de P → X);

(*b*) l'acidité de (N) H.

Or, si nous comparons les valeurs de ces abaissements pour les composés (1), (2) et (3) d'une part, (9), (10) et (11) d'autre part, nous constatons qu'elles sont égales, bien que le proton (N) H soit plus acide pour (1), (2) et (3). Ceci est cohérent avec une polarité plus faible de la liaison P–O pour les composés (1), (2) et (3); cette polarité plus faible peut être attribuée à un meilleur retour des doublets de l'atome d'oxygène de cette liaison sur P dans :

que dans

C_2H_5O
C_2H_5O

Par contre, la comparaison de [5] et [13] d'une part, de [6] et [14] d'autre part, met en évidence une diminution de $\nu_l - \nu_p$ dans le cas des thioamidophosphates, la diminution de l'acidité de (N) H en passant de $Y = OC_6H_5$ à $Y = OC_2H_5$ n'est plus compensée par une diminution de la polarité de la liaison P–S. Ceci confirme l'observation faite au paragraphe 2°, à savoir que les doublets de l'atome de soufre utilisent moins bien les orbitales *d* du phosphore que ceux de l'oxygène.

La dernière colonne du tableau rassemble les valeurs de ν_{P-N} : pour l'ensemble des composés ν_{P-N} est situé entre 925 et 990 cm^{-1}; ces nombres d'ondes sont caractéristiques d'un ordre de liaison sensiblement supérieur à 1, ce qui est cohérent avec un état d'hybridation de l'atome d'azote intermédiaire entre sp_2 et sp_3.

Il a été montré que la barrière de rotation autour de la liaison P–N [2] dans les composés $C_6H_5(Cl)P(\to X)-N(i\,Pr)_2$ est un peu plus élevée pour X = S (9,9 kcal/mole) que pour

X = O (9,4 kcal/mole). Ce résultat est attribué à une liaison $p_{\Pi}-d_{\Pi}$ $(\overrightarrow{N-P})$, favorisée par l'électronégativité du chlore, et plus importante pour X = S que pour X = O.

Pour la préparation et l'identification des composés, *voir* [3].

(*) Séance du 28 mars 1977.

(1) R. Mathis, J. Khemdoudi, T. Bouissou, M. Barthelat et F. Mathis, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 437.

(2) W. B. Jennings, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1971, p. 867.

(3) J. Khemdoudi, *Thèse de Spécialité*, Toulouse, 1975.

Laboratoire des Hétérocycles,
du Phosphore et de l'Azote,
Université Paul-Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse Cedex.*

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Mesure des enthalpies de formation du composé* Au_3Cu *ordonné et désordonné par calorimétrie de dissolution dans l'étain.*

Note (*) de **Jean-Louis Deneuville, Denis Gratias, Catherine Chatillon-Colinet** et **Jean-Claude Mathieu**, présentée par M. André Guinier.

Les mesures des enthalpies de formation des composés Au_3Cu ordonnés et désordonnés ont été réalisées par dissolution dans un microcalorimètre « Calvet » 1 000°C. Les valeurs sont respectivement de — 3 334 et de — 2 855 cal.mol^{-1} à 299 K. L'enthalpie de la transition ordre-désordre est déduite de ces résultats.

The enthalpy of formation of ordered and disordered Au_3Cu *were measured by solution "Calvet" microcalorimetry. The corresponding values are equal to* —3,334 *and* —2,855 cal.mol^{-1} *at* 299 K *from which the enthalpy of the order-disorder transition can be derived.*

La méthode indirecte, seule utilisable dans le cas étudié, de détermination de l'enthalpie de formation d'un alliage solide a été largement employée et nous n'en rappellerons que brièvement le principe. Cette méthode nécessite la mesure des enthalpies de dissolution des éléments purs constitutifs et de l'alliage dans un même solvant métallique; dans le cas présent le solvant est l'étain qui assure une bonne dissolution de l'or comme du cuivre.

Soit Q l'effet thermique produit lors de la mise en solution du composé Au_3Cu dans l'étain réalisée selon la réaction

$$\langle Au_3Cu \rangle_{T_0} + N(Au_{3x}, Cu_x, Sn)_T \rightarrow (N+4)(Au_{3x+3dx}, Cu_{x+dx}, Sn)_T.$$

Le même état final peut être obtenu par dissolution de trois moles d'or et d'une mole de cuivre dans l'étain selon la réaction

$$3\langle Au \rangle_{T_0} + \langle Cu \rangle_{T_0} + N(Au_{3x}, Cu_x, Sn)_T \rightarrow (N+4)(Au_{3x+3dx}, Cu_{x+dx}, Sn)_T.$$

Soit Q' la variation d'enthalpie accompagnant cette dissolution. L'enthalpie de formation à T_0 du composé Au_3Cu selon la réaction

$$3\langle Au \rangle_{T_0} + \langle Cu \rangle_{T_0} \rightarrow \langle Au_3Cu \rangle_{T_0}$$

est déduite des quantités Q et Q' prises pour une même fraction molaire x :

$$\Delta H_{f Au_3Cu}(T_0) = Q' - Q.$$

A dilution infinie de l'or et du cuivre dans l'étain cette relation peut s'écrire :

(1) $$\Delta H_{f Au_3Cu}(T_0) = Q'^{\infty} - Q^{\infty};$$

— Q^{∞} est obtenu par régression linéaire selon $Q = Q^{\infty} + a[x + (dx/2)]$ sur les valeurs de l'effet thermique Q obtenu lors de la dissolution du composé Au_3Cu dans l'alliage (Au, Cu, Sn);

— Q'^{∞} peut être déduit des valeurs à dilution infinie des effets thermiques Q_{Au} et Q_{Cu} obtenus lors des réactions de dissolution suivantes :

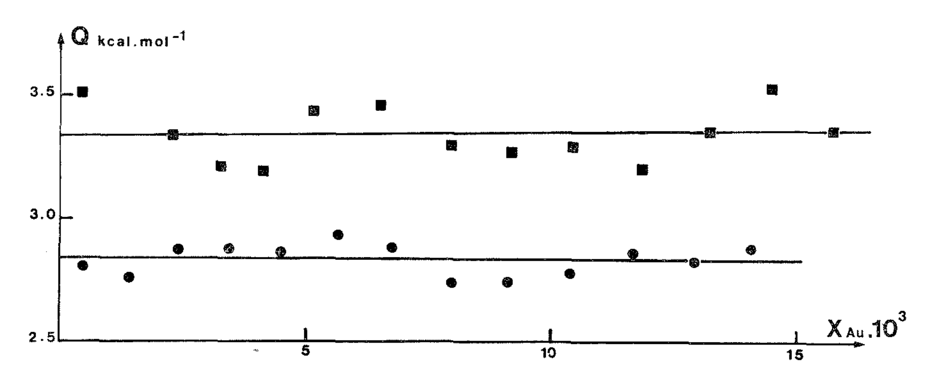
$$\langle Au \rangle_{T_0} + N(Au, Sn)_T \rightarrow (N+1)(Au, Sn)_T,$$

$$\langle Cu \rangle_{T_0} + N(Cu, Sn)_T \rightarrow (N+1)(Cu, Sn)_T,$$

$$Q'^{\infty} = 3\,Q^{\infty}_{Au} + Q^{\infty}_{Cu}.$$

Les grandeurs Q^{∞}_{Au} et Q^{∞}_{Cu} sont accessibles directement par voie calorimétrique. Elles sont, pour ce qui concerne le présent travail, déduites par interpolation à la température de mesure, des résultats que nous avons obtenus antérieurement [(1), (2)].

Nous avons appliqué successivement cette méthode aux déterminations des enthalpies de formation des composés Au_3Cu ordonné et désordonné (ce dernier composé étant maintenu sous cette forme par trempe).



Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un microcalorimètre « Calvet » 1 000°C qui a fait l'objet d'une description détaillée (3). Le mode opératoire est le même que celui utilisé lors de mesures des enthalpies partielles de l'or (1) et du cuivre (2) dans l'étain. Les tubes

TABLEAU I

Échantillons désordonnés

x_{Au} (10^3) :	0,31	0,91	1,42	1,86	2,35	2,84	3,31	3,76	4,23	4,72
Q ($cal.mol^{-1}$) :	3 646	3 582	3 780	3 683	3 703	3 752	3 633	3 600	3 633	3 569

TABLEAU II

Échantillons ordonnés

x_{Au} (10^3) :	0,42	2,30	3,24	4,13	5,16	6,52	7,97	9,22	10,45	11,87	13,22	14,51	15,86
Q ($cal.mol^{-1}$) :	3 511	3 335	3 213	3 195	3 439	3 463	3 307	3 284	3 300	3 210	3 363	3 539	3 360

Échantillons désordonnés

x_{Au} (10^3) :	0,46	1,41	2,40	3,43	4,53	5,63	6,75	7,94	9,13	10,38	11,67	12,90	14,07
Q ($cal.mol^{-1}$) :	2 806	2 762	2 876	2 882	2 871	2 939	2 891	2 784	2 746	2 779	2 871	2 833	2 883

laboratoires en silice sont mis sous vide primaire. Le bain métallique d'étain (« Prolabo » 99,999 %) est contenu dans un creuset en graphite. Les échantillons sont introduits à partir d'un sas thermorégularisé à $T_0 = 299$ K. L'étalonnage de chacune des cellules est réalisé par chute d'étain en plaques (0,125 mm d'épaisseur, « Goodfellow LTD », 99,99 %).

Les échantillons du composé Au_3Cu ordonné et désordonné ont été préparés au laboratoire de Métallurgie structurale des Alliages ordonnés de l'École nationale supérieure de Chimie de Paris. La méthode de préparation a fait l'objet d'une publication ([4]). Le paramètre d'ordre des échantillons ordonnés est estimé qualitativement à 0,8.

Une première série de dissolutions du composé désordonné a été réalisée à 759 K. Le tableau I présente les résultats obtenus. La régression linéaire sur les valeurs expérimentales conduit à la valeur limite

$$Q^{\infty\ 759\,\mathrm{K}} \langle Au_3Cu \rangle \text{désordonné} = 3\,699\ \mathrm{cal.mol^{-1}}.$$

La relation (1) ainsi que les résultats antérieurs [([1]), ([2])] ($Q^{\infty}_{Au} = -1\,654$ cal.mol^{-1}, $Q^{\infty}_{Cu} = 5\,785$ cal.mol^{-1}) conduit à l'enthalpie de formation à 299 K de l'alliage désordonné

$$\Delta H_f^{299\,\mathrm{K}} \langle Au_3Cu \rangle \text{désordonné} = -2\,876\ \mathrm{cal.mol^{-1}}.$$

Lors de la deuxième série, les dissolutions de composés ordonnés et désordonnés sont effectuées alternativement dans chacune des cellules contenant un bain maintenu à 741 K. Les valeurs obtenues sont portées dans le tableau II et sur la figure. Les résultats des mesures relatives à l'alliage ordonné sont nettement plus dispersés comme l'indique l'écart type affectant cette détermination

$$Q^{\infty\ 741\,\mathrm{K}} \langle Au_3Cu \rangle \text{ordonné} = 3\,337\ \mathrm{cal.mol^{-1}} \quad (\sigma = 120\ \mathrm{cal}),$$

$$Q^{\infty\ 741\,\mathrm{K}} \langle Au_3Cu \rangle \text{désordonné} = 2\,838\ \mathrm{cal.mol^{-1}} \quad (\sigma = 62\ \mathrm{cal}).$$

Les valeurs des enthalpies de formation à 299 K des composés ordonnés et désordonnés sont déduites de (1) ainsi que de nos précédentes mesures [([1]), ([2])] ($Q^{\infty}_{Au} = -1\,872$ cal.mol^{-1}, $Q^{\infty}_{Cu} = 5\,619$ cal.mol^{-1}):

$$\Delta H_f^{299\,\mathrm{K}} \langle Au_3Cu \rangle \text{ordonné} = -3\,334\ \mathrm{cal.mol^{-1}},$$

$$\Delta H_f^{299\,\mathrm{K}} \langle Au_3Cu \rangle \text{désordonné} = -2\,835\ \mathrm{cal.mol^{-1}}.$$

Les données sélectionnées par Hultgren ([5]) permettent par interpolation d'évaluer l'enthalpie de formation du composé Au_3Cu désordonné à 800 K; sa valeur, $-2\,870$ cal.mol^{-1}, est de l'ordre de grandeur de celle que nous avons obtenue.

La variation d'enthalpie lors de la transition ordre-désordre

$$\langle Au_3Cu \rangle_{T_0} \text{ordonné} \rightarrow \langle Au_3Cu \rangle_{T_0} \text{désordonné},$$

obtenue à partir de nos mesures est de 479 cal.mol^{-1} (pour atteindre cette donnée thermodynamique nous avons utilisé la valeur moyenne de nos deux déterminations de l'enthalpie de formation du composé désordonné : $-2\,855$ cal.mol^{-1}).

Les résultats relatifs aux enthalpies de dissolution des échantillons ordonnés présentent une dispersion double de celle affectant ceux de l'alliage désordonné. Ceci est sans doute dû à une non identité des échantillons ordonnés (effets de bord, écrouissage lors de la découpe). La méthode de détermination de l'enthalpie de formation du composé que nous avons utilisée pourrait être plus performante à condition de posséder des échantillons ordonnés rigoureusement identiques. Néanmoins la dispersion minimale ne pourrait être inférieure à celle affectant les résultats obtenus sur les échantillons désordonnés.

La variation d'enthalpie lors de la transition ordre-désordre est faible devant les effets thermiques mesurés, ce qui conduit à une incertitude relative importante (25 %) sur cette grandeur. Seule la mise au point d'une méthode directe de mesure de la différence de deux effets thermiques voisins apparaît susceptible de minimiser les erreurs; cet objectif a été atteint et les résultats en seront prochainement publiés.

(*) Séance du 28 mars 1977.

(1) C. Chatillon-Colinet, J. L. Deneuville, J. C. Mathieu et E. Bonnier, *J. Chim. Phys.*, 72, n° 7-8, 1975, p. 878-884.

(2) J. L. Deneuville, C. Chatillon-Colinet, J. C. Mathieu et E. Bonnier, *J. Chim. Phys.*, 73, n° 3, 1976, p. 273-279.

(3) J. L. Deneuville, *Thèse*, Grenoble, 1975.

(4) D. Gratias, M. Condat et M. Fayard, *Phys. Status Solidi* (a), 14, 1972, p. 123.

(5) R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser et K. K. Kelley, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, 1973, American Society for Metals, Metals Park, Ohio 44073.

Laboratoire de Thermodynamique
et Physicochimie métallurgiques
associé au C.N.R.S.,
(*L. A.* 29),
E.N.S.E.E.G.,
Domaine Universitaire,
B. P. n° 44,
38401 *Saint-Martin-d'Heres;*
E.N.S. de Chimie,
Laboratoire
de Métallurgie structurale
des Alliages ordonnés
associé au C.N.R.S.,
(*E.R.A.* 221),
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*,
75231 *Paris Cedex* 05.

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Échangeur d'ions sulfonique ; réaction d'échange avec un ion compensateur monovalent.* Note (*) de **Michel Bennasar** et **Bernard Auclair**, présentée par M. Georges Champetier.

Les relations liant les grandeurs caractéristiques d'un échangeur d'ions sulfonique à celles de la solution d'équilibrage sont établies pour les différents modes de liaison possibles entre un ion compensateur monovalent et les groupes sulfoniques de l'échangeur. Les vérifications expérimentales de ces relations font apparaître que pour l'échangeur étudié l'ion lithium est libre alors que l'ion potassium est complexé.

The relationships between the typical characteristics of a sulfonic ion exchanger and those of the equilibrating solution are established for the varied possible binding modes between a monovalent compensating-ion and the sulfonic groups of the exchanger. The experimental tests of these relationships show that for the exchanger studied the lithium ion is free whereas the potassium ion is complex.

Pour établir les équations d'échange relatives à un ion compensateur monovalent, nous utilisons une méthode d'analyse analogue à celle développée par Guillou et coll. [(1), (2)] dans le cas d'échangeurs d'ions carboxyliques.

Mise en équation de la réaction d'échange. — Un échantillon d'échangeur sulfonique peut être caractérisé par sa masse m_E en grammes déterminée sous forme acide et à sec et par sa capacité d'échange C_E exprimée en milliéquivalents par gramme d'échangeur acide et à sec. Cette capacité d'échange est obtenue par un dosage en retour décrit par Helfferich (3).

Si cet échantillon conditionné sous forme acide est placé dans m grammes de solution d'électrolyte monovalent A^-, M^+ de concentration M_0 exprimée en millimoles par gramme, il se produit la réaction d'échange suivante :

$$\overline{H^+} + M^+ \rightleftarrows H^+ + \overline{M^+},$$

A et $\overline{A}$ désignant respectivement l'espèce A dans la solution d'équilibrage et dans l'échangeur d'ions.

Cet équilibre est caractérisé par le coefficient de sélectivité

$$K_S = \frac{|H^+|.|\overline{M^+}|}{|\overline{H^+}|.|M^+|}.$$

L'ion compensateur M^+ peut être libre, faiblement lié ou complexé par les groupes fonctionnels R^- de l'échangeur. Nous envisagerons successivement les deux cas extrêmes, le cas intermédiaire ne pouvant être mis en équation.

(1) *L'ion compensateur est libre.* — Les concentrations figurant dans le coefficient de sélectivité peuvent être exprimées en fonction des grandeurs mesurables. Pour des solutions d'équilibrage suffisamment diluées la pénétration d'électrolyte par effet Donnan peut être négligée devant la quantité importante d'ions compensateurs qui ont été échangés, il vient

$$|\overline{M^+}| = \frac{|H^+|.m}{\overline{m}},$$

$$|M^+| = M_0 - |H^+|,$$

$$|\overline{H^+}| = \frac{C_E.m_E}{\overline{m}} - \frac{|H^+|.m}{\overline{m}} = |\overline{X}| - \frac{|H^+|.m}{\overline{m}}.$$

Dans ces relations $\overline{m}$ représente la masse en grammes d'échangeur gonflé de solution et $|\overline{X}|$ la concentration totale en groupes fonctionnels. En reportant les valeurs de ces concentrations dans le coefficient de sélectivité, on obtient l'équation d'échange

$$K_S = \frac{|H^+|^2.(m/\overline{m})}{(M_0 - |H^+|)(|\overline{X}| - [|H^+|.m/\overline{m}])}.$$

Soit en expression logarithmique

$$pH = C_1 - \frac{1}{2}\log\left[(M_0 - |H^+|)\left(|\overline{X}| - \frac{|H^+|.m}{\overline{m}}\right)\frac{\overline{m}}{m}\right].$$

C_1 est une constante dans la mesure où les variations de force ionique tant dans la solution que dans l'échangeur sont faibles dans le domaine expérimental étudié ainsi que les variations de gonflement.

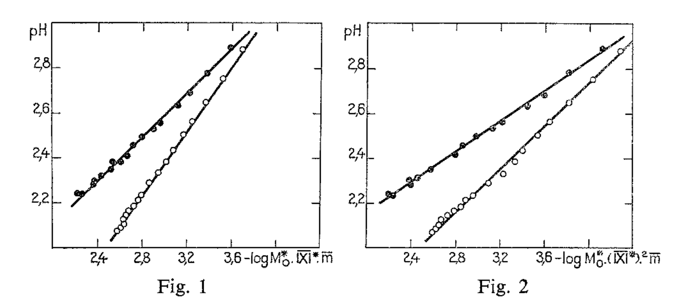


Fig. 1. — Vérification de la relation 1. ● Ion compensateur Li^+ ; ○ Ion compensateur K^+.
Fig. 2. — Vérification de la relation 2. ● Ion compensateur Li^+ ; ○ Ion compensateur K^+.

Pour alléger l'expression de l'équation précédente, les notations suivantes seront adoptées :

$$M_0^* = M_0 - |H^+| \qquad \text{et} \qquad |\overline{X}|^* = |\overline{X}| - \frac{|H^+|.m}{\overline{m}}.$$

Il vient alors :

(1) $$pH = C_1 - \frac{1}{2}\log\left(M_0^*.|\overline{X}|^*.\frac{\overline{m}}{m}\right).$$

(2) *L'ion compensateur est complexé.* — Dans cette hypothèse, nous devons introduire une constante apparente de complexation relative à l'ion compensateur M^+ telle que

$$K_C = \frac{|\overline{RM}|}{|\overline{R^-}|.|\overline{M^+}|}.$$

En éliminant $|\overline{M^+}|$ grandeur non mesurable entre le coefficient de sélectivité et la constante apparente de complexation, il vient

$$K_S.K_C = \frac{|H^+|.|\overline{RM}|}{|M^+|.|\overline{H^+}|.|\overline{R^-}|}.$$

En supposant que le complexe est fort les différentes concentrations figurant dans cette équation peuvent être exprimées en fonction des grandeurs mesurables

$$|\overline{\mathrm{RM}}| = \frac{|\mathrm{H}^+|.m}{\overline{m}},$$

$$|\overline{\mathrm{R}^-}| = |\overline{\mathrm{H}^+}| = |\overline{\mathrm{X}}| - \frac{|\mathrm{H}^+|.m}{\overline{m}},$$

$$|\mathrm{M}^+| = \mathrm{M}_0 - |\mathrm{H}^+|.$$

En reportant les valeurs de ces concentrations dans le produit du coefficient de sélectivité par la constante apparente de complexation, il vient

$$\mathrm{K_S}.\mathrm{K_C} = \frac{|\mathrm{H}^+|^2.(m/\overline{m})}{(\mathrm{M}_0 - |\mathrm{H}^+|).(|\overline{\mathrm{X}}| - [|\mathrm{H}^+|.m/\overline{m}])^2}.$$

Soit en expression logarithmique et en adoptant les mêmes notations que précédemment :

$$\text{(2)} \qquad \mathrm{pH} = \mathrm{C}_2 - \frac{1}{2}\log\left(\mathrm{M}_0^*.(|\overline{\mathrm{X}}|^*)^2.\frac{\overline{m}}{m}\right).$$

C_2 peut être considéré comme une constante en se plaçant dans les mêmes conditions que celles exprimées dans le cas où l'ion compensateur est libre.

TABLEAU

Comparaison des pentes expérimentales et des pentes théoriques

	Équation 1		Équation 2	
	Pente théorique	Pente expérimentale	Pente théorique	Pente expérimentale
K^+	0,50	0,73	0,50	0,49
Li^+	0,50	0,49	0,50	0,34

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Les vérifications expérimentales ont été réalisées sur des membranes échangeuses de cations à base de polyéthylène basse pression réticulé par du divinylbenzène. Ces membranes de fabrication russe sont commercialisées sous la référence « M.K. 40.6 ».

Des échantillons de masse variable et de capacité d'échange connue sont immergés sous forme acide dans une même quantité de chlorure de potassium 10^{-2} molaire ou de chlorure de lithium 10^{-2} molaire. Lorsque l'équilibre est atteint, ce qui nécessite environ 48 h, on mesure successivement :

– la masse d'échangeur gonflé de solution $\overline{m}$. pour cela, l'échangeur est extrait de la solution avec laquelle il est en équilibre, essuyé rapidement entre deux feuilles de papier filtre et pesé [4];

– le nombre de protons passés de l'échangeur d'ions dans la solution. Le dosage est réalisé par coulométrie, la détection du point équivalent par pH métrie [5].

Les vérifications expérimentales des équations (1) et (2) pour les ions lithium et potassium sont représentées sur les graphiques 1 et 2.

Il faut remarquer que dans les expériences entreprises la masse de solution m est une constante.

Les différentes courbes obtenues sont des droites dont les pentes sont comparées dans un tableau à celles correspondant aux équations théoriques.

Conclusions. — Dans le domaine expérimental étudié, les variations de gonflement sont très faibles, la force ionique de la solution d'équilibrage est sensiblement constante, celle de l'échangeur également dans le cas où l'ion compensateur est libre, dans le cas où celui-ci est complexé des calculs entrepris à partir du nombre de protons échangés montrent qu'elle ne varie que faiblement. Les équations d'échange que nous avons établies sont donc applicables. La confrontation des pentes expérimentales et théoriques montre que pour l'échangeur étudié l'ion lithium est libre alors que l'ion potassium est complexé par les groupes fonctionnels de l'échangeur.

La méthode d'analyse proposée permet donc de déterminer le mode d'association entre un ion compensateur monovalent et un échangeur d'ions sulfonique.

Notons que les équations que nous proposons sont facilement transposables au cas d'échangeurs d'anions fortement dissociés.

(*) Séance du 28 février 1977.

(1) B. Auclair, A. Kergreis et M. Guillou, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 323.
(2) B. Auclair, B. Chappey, A. Kergreis et M. Guillou, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 1905.
(3) F. Helfferich, *Ion Exchange*, McGraw-Hill, 1962, p. 91.
(4) E. Selegny et Y. Prigent, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2245.
(5) G. Charlot, *Chimie analytique quantitative*, I, 6e éd., Masson, Paris, 1974, p. 296.

Laboratoire de Génie chimique
de l'Université de Dakar,
B.P. n° 5085,
Dakar-Fann,
Sénégal.

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination de la structure cristalline de la diphénylamine* C_6H_5—NH—C_6H_5. Note (*) de **Jean-Paul Mornon**, **Renée Bally** et **Claude Brassy**, présentée par M. Jean Wyart.

La structure cristalline de la diphénylamine (DPA) a été déterminée, son affinement est en cours. Elle possède une complexité peu courante, le groupe de cristallisation est P $\bar{1}$ (ou P 1), Z = 16. Un modèle approché de la structure a été obtenu à l'aide du programme Multan et de la chaîne de Fourier qui lui est associée. A l'issue d'une série d'affinement par blocs moléculaires rigides dans le groupe P $\bar{1}$, la valeur de R pour 7 692 réflexions possédant les plus fortes intensités est de 0,28.

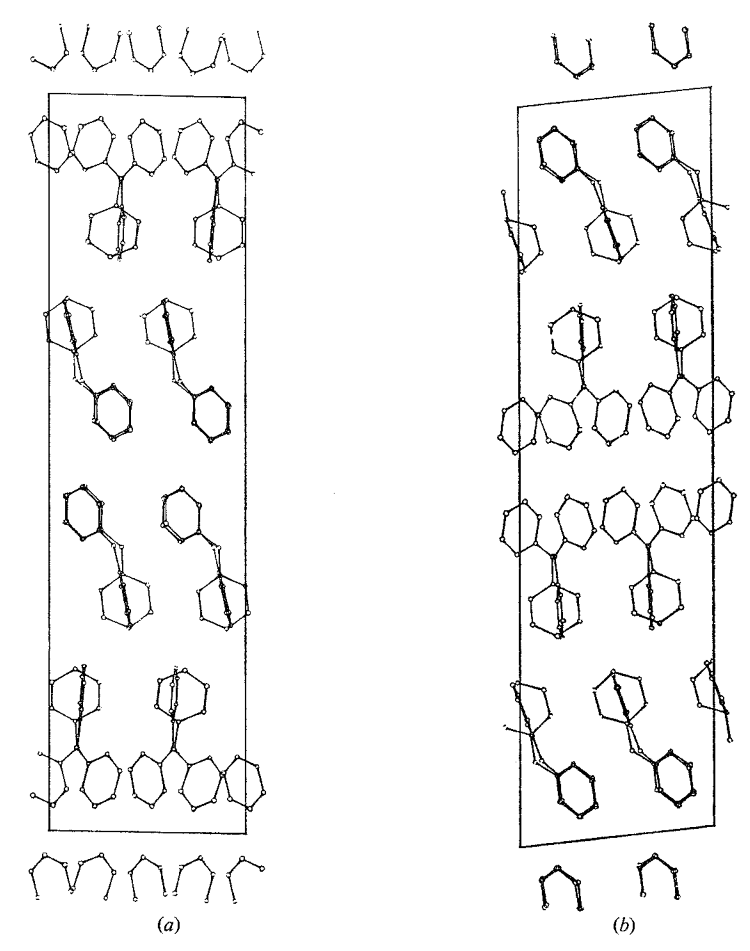
The crystal structure of diphenylamine (DPA) has been determined, its refinement is in progress. It shows an unusual complexity, space group being P $\bar{1}$ *(or* P 1), Z = 16. *A rough model has been obtained with Multan program and its associated Fourier subroutines. At the end of several refinements with rigid molecular block approximation in* P $\bar{1}$ *symmetry,* R *value is* 0.28 *for* 7,692 *reflexions possessing the highest intensities.*

Cette étude fait suite à celle du complexe moléculaire benzophénone-diphénylamine (BPDPA) [(1), (2)]. Des cristaux de DPA ont été obtenus par lente évaporation de solutions dans l'éthanol, ils se subliment en quelques jours, en conséquence les mesures d'intensité ont été effectuées avec un cristal monté dans un capillaire en verre de Lindemann. Le cristal utilisé possède les dimensions suivantes : $1{,}60 \times 0{,}50 \times 0{,}45$ mm. Le groupe de cristallisation est P $\bar{1}$ (ou peut-être en toute rigueur P I), Z = 16, a = 38,24 Å, b = 9,97 Å, c = 9,98 Å, α = 89,85°, β = 91,13°, γ = 96,28°. 14 172 réflexions ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique « Philips » avec la radiation CuK_α. Une disparité marquée existe, en moyenne, entre plusieurs classes d'intensité. Une pseudomaille $a/_2$, $b/_2$, $c/_2$ peut donc, en première approximation, être prise en considération. L'emploi du programme Multan (3) pour cette pseudomaille considérée comme P $\bar{1}$, Z = 2 conduit à l'obtention d'une solution moyenne approchée pour celle-ci. 3 molécules de DPA, d'orientations différentes, superposées, plus ou moins résolues et plus ou moins complètes apparaissent en position convenable vis-à-vis des centres de symétrie. Le passage de cette pseudomaille moyennée $a/_2$, $b/_2$, $c/_2$ à la maille réelle a, b, c offre de nombreuses difficultés. La répartition des trois molécules orientées différemment et de leurs centrosymétriques dans la maille réelle peut se faire d'un très grand nombre de façons, toutes d'aspect similaire notamment en ce qui concerne la pseudosymétrie interne entre molécules indépendantes. Pratiquement, il n'existait aucun espoir de proposer, par simple « pavage » de type essais-erreurs la solution réellement adoptée par le cristal. De plus l'emploi de Multan pour la maille réelle se heurte à la disparité d'intensité entre les réflexions de la pseudomaille et les réflexions quelconques. Une sévère renormalisation a conduit à une solution stériquement vraisemblable mais inaffinable.

Lors d'une réunion sur les méthodes directes et Multan à Bordeaux en mars 1976, le professeur G. Germain (Louvain) a rapporté plusieurs exemples de détermination de structures P $\bar{1}$ à l'aide d'une procédure efficace résumée ci-dessous.

Une fraction moléculaire (même faible), reconnue par exemple par l'emploi normal de Multan, est introduite dans la maille sans tenir compte des éléments de symétrie, c'est-à-dire en P 1, une série de Fourier ($|F_0|$, phases de la fraction moléculaire) est calculée et interprétée par le programme automatique faisant suite à Multan. Tous les $|F_0|$ (ou

une très large fraction) sont pris en compte ainsi qu'un grand nombre de pics de Fourier, même de faibles intensités. Les nouvelles fractions moléculaires reconnues sont réincluses dans le processus qui peut parfois être rapidement convergent.



(*a*) Projection de la structure selon l'axe *x*. (*b*) Projection de la structure selon l'axe *z*.

Pour DPA quelques itérations ont fait passer d'une molécule initialement introduite aux 16 molécules de la maille, R décroissant régulièrement de 0,65 à 0,36 pour 9 400 réflexions. Une série d'affinement par blocs moléculaires rigides à l'aide du programme Rafmol ([4]) où chaque molécule est décomposée en 3 groupes indépendants (les deux phényles et l'atome d'azote) permet de suspecter la présence d'un centre de symétrie, au moins approché, reliant deux à deux les 16 molécules. Les écarts entre atomes homologues sont à ce stade inférieurs à 0,15 Å. L'affinement par blocs rigides a été poursuivi avec la symétrie P $\bar{1}$. Les distances, angles et angles dièdres susceptibles de variations sont alors tous voisins des valeurs observées par ailleurs pour la molécule de DPA [([1]), ([2])] (distances N–C de 1,40 Å, angle C–N–C de 126°, angle dièdre entre les plans phényles

de 45°). R et R_ω sont respectivement de 0,28 et 0,29 pour les 7 692 réflexions les plus intenses. L'agitation thermique moyenne est modérée (4 $Å^2$). L'affinement complet de la structure (atomes indépendants), avec les programmes actuellement utilisés, est fort coûteux; nous étudions pour résoudre un tel problème, des solutions plus économiques.

(*) Séance du 21 mars 1977.

(1) C. Brassy et J. P. Mornon, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1728.

(2) C. Brassy, *Thèse de Doctorat de Sciences Physiques*, Poitiers, 1974, n° d'ordre 196, AO du C.N.R.S. 10209.

(3) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, A 27, 1971, p. 368.

(4) M. Vallino, Communication privée, 1969.

J.-P. M. et R. B. :
Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Université Pierre-et-Marie-Curie,
Tour 16,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05;

C. B. :
Laboratoire de Chimie structurale, Unité d'Enseignement et de Recherche des Sciences fondamentales et appliquées,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86000 *Poitiers.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouveau complexe trithiocarbonate du nickel* (II). Note (*) de **Jean-Noël Pons**, **Jacky Roger** et **Martine Stern**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le solide de formule Ni $(NH_3)_2$ CS_3 après analyse chimique, NH_3 et CS_3 sont coordinats du nickel d'après l'étude infrarouge. La quasi identité des diagrammes Debye-Scherrer de Ni $(NH_3)_2$ CS_3 et de Zn $(NH_3)_2$ CS_3 rend probable une structure moléculaire comparable de ces deux produits.

In the solid of formula Ni $(NH_3)_2CS_3$ *after chemical analysis,* NH_3 *and* CS_3 *are ligands to nickel according to infrared results. A comparable molecular structure of* Ni $(NH_3)_2CS_3$ *and* Zn $(NH_3)_2CS_3$ *is likely on the ground of quasi-identity of the powder diagrams of the two products.*

Il est établi [(1) à (6)] que la combinaison formulée Ni $(NH_3)_3CS_3$ est en fait le complexe ionique : [Ni $(NH_3)_6$] [Ni $(CS_3)_2$]. Nous avons isolé une autre combinaison renfermant : $nickel_{II}$, ammoniac et groupe trithiocarbonate. L'analyse chimique permet de lui attribuer la formule Ni $(NH_3)_2CS_3$. Elle est préparée par action du trithiocarbonate de potassium sur le chlorure de nickel diammine Ni $(NH_3)_2Cl_2$; c'est une poudre noire rougeâtre bien cristallisée.

TABLEAU I

Ni $(NH_3)_2$ CS_3 (cm^{-1})	[Ni $(NH_3)_6$] [Ni $(CS_3)_2$]	Attribution
3 320 m	3 310 m	ν (N—H)
3 235 f	3 236 f	
3 150 ép	3 160 ép	
1 595 m	1 602 m	δ_{as} (NH_3)
	1 250 ép	δ_s (NH_3)
1 228 F	1 225 F	
1 218 ép		
628 F	640 F	r (NH_3)
–	335 m	ν (Ni—N)
1 015 TF	1 015 ép	ν (C=S)
	995 TF	
888 ép		ν_{as} (C—S)
875 F	880 ép	
	855 F	
	815 ép	
514 f	505 f	ν_s (C—S)
478 f	490 f	π (CS_3)
388 m	387 F	ν (Ni—S)
371 ép	368 ép	

Dans le spectre infrarouge de ce solide enregistré en dispersion dans KBr entre 5 000 et 200 cm^{-1} on distingue les bandes caractéristiques soit de l'ammoniac soit du groupe CS_3 (tableau I).

1. Vibrations caractéristiques de NH_3. — Toutes les bandes observées correspondent, à de légers déplacements près, à celles données par [Ni $(NH_3)_6$] [Ni $(CS_3)_2$] et plus généralement par les nickel-ammines. Dans le nouveau composé l'ammoniac doit donc être un coordinat du nickel bien qu'on n'observe pas dans le spectre la vibration ν (Ni—N);

cette vibration peut être d'intensité très faible comme c'est le cas pour certains complexes Nickel ammine; il est aussi possible qu'elle soit masquée par des vibrations du groupement $NiCS_3$.

2. VIBRATIONS CARACTÉRISTIQUES DE CS_3. — L'anion plan idéal CS_3^{2-}, dans lequel la double liaison C=S est totalement délocalisée appartient au groupe de symétrie C_{3v}. La vibration ν_{as} (C=S) est doublement dégénérée. Par abaissement de symétrie, la levée de dégénérescence entraîne un dédoublement de cette vibration [2] :

$$\nu_{as}(C{=}S) \begin{cases} \nearrow \nu_1 \\ \searrow \nu_2 \end{cases}$$

L'écart entre ν_1 et ν_2 est d'autant plus grand que la double liaison est plus localisée :

$\Delta = 30$ à $50\ cm^{-1}$ pour les trithiocarbonates ioniques;

$\Delta \simeq 150\ cm^{-1}$ pour les complexes du nickel où le groupe trithiocarbonate est coordinat bidentate.

TABLEAU II

Ni $(NH_3)_2$ CS_3		Zn $(NH_3)_2$ CS_3	
d (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0
5,94	50	5,98	30
5,64	15	5,67	10
4,90	10	4,98	10
4,51	100	4,55	100
4,17	10	–	
–		3,60	40
3,21	30	3,21	10
3,09	10	3,15	15
2,744	10	2,696	75
2,256	20	2,279	10
2,172	5	2,159	15
–		2,120	20
2,050	10	2,065	10
1,901 2	5	1,908 7	5
1,877 5	10	1,893 7	5

Pour Ni $(NH_3)_2CS_3$ les deux bandes correspondantes sont relevées à 1 015 et 875 cm^{-1}. Leur écart ($\Delta = 140\ cm^{-1}$) est identique à celui de $[Ni(NH_3)_6][Ni(CS_3)_2]$.

Toutes les autres bandes caractéristiques du groupement $Ni-CS_3$ sont présentes et peu ou pas déplacées par rapport au complexe nickel-hexammine précédent. Ces résultats permettent d'affirmer que le groupe trithiocarbonate est un coordinat du nickel.

Le diagramme Debye-Scherrer du solide Ni $(NH_3)_2CS_3$ est pratiquement identique à celui de Zn $(NH_3)_2CS_3$ déjà publié par ailleurs [1] et que nous confirmons (tableau II).

L'étude infrarouge de Zn $(NH_3)_2CS_3$ a conduit Müller et coll. [1] à proposer trois configurations possibles pour ce composé :

I, forme monomère;

II, forme dimère;

III, forme polymère.

Dans les trois cas l'environnement du zinc serait tétraédrique; dans les configurations II et III, chaque trithiocarbonate bidentate est lié à deux atomes de zinc. Une forme ionique : $[Zn(NH_3)_4][Zn(CS_3)_2]$ leur paraît peu vraisemblable bien que l'anion $[Zn(CS_3)_2]^{2-}$ tétraédrique soit connu ([3]).

L'isomorphisme des deux solides $Ni(NH_3)_2CS_3$ et $Zn(NH_3)_2CS_3$ permet d'envisager pour $Ni(NH_3)_2CS_3$ une structure moléculaire comparable à celle de $Zn(NH_3)_2CS_3$.

L'étude infrarouge ne permet pas de distinguer les différentes formes monomères ou polymères éventuelles. D'autres données physicochimiques, en cours d'obtention, apporteront davantage de précisions.

(*) Séance du 28 mars 1977.

([1]) A. Müller, P. Christophliemk, I. Tossidis et C. K. Jorgensen, *Z. anorg. allg. Chem.*, 401, 1973, p. 274.

([2]) M. Stern, J. N. Pons et J. Roger, *Rev. Chim. Min.*, 14, 1977, p. 40.

([3]) A. Cormier, N. Nakamoto, P. Christophliemk et A. Müller, *Spectrochim. Acta*, 30 A, 1974, p. 1059.

([4]) J. N. Pons, J. Roger, M. Stern, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 855.

([5]) J. M. Burke, J. P. Fackler Jr., *Inorg. Chemist.*, t. 11 (11), 1972, p. 2744.

([6]) M. Stern, J. N. Pons et J. Roger, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 673.

Laboratoire de Chimie II,
Université Paris VI,
4, *place Jussieu,*
Tour 54,
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Système* $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$-$CuCr_2O_4$ *: diagramme de phases et étude magnétique.* Note (*) de **Béatrice Lerebours, Joël Hubsch, Jean-Claude Tellier** et **Michel Lenglet**, présentée par M. Georges Champetier.

Le diagramme de phases relatif à la transition ordre-désordre et à la transformation quadratique-cubique dans le système $(1-s)$ $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4 - s$ $CuCr_2O_4$ est établi par diffraction X en température. Les ferrichromites riches en fer ($s \leq 0,5$) possèdent le couplage antiparallèle de Néel (la saturation à 4 K est atteinte dès 5 kOe). Les composés ordonnés ($s \leq 0,12$) sont inverses. La distribution cationique décèle la présence de cuivre en A et B dans les mixtes spinelles conformément aux conclusions de l'analyse du spectre électronique de l'ion Cu^{2+} dans ces composés.

The order-disorder transition and the quadratic transformation in the system

$$(1-s)\ Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4\text{-}s\ CuCr_2O_4,$$

were studied by X-ray *diffraction. Magnetic saturation at* 4 K *is attained by* 5 kOe *for samples with collinear spins* ($s \leq 0,5$). *Ordered ferrites* ($s \leq 0,12$) *are of the inverse spinel-type. The cation distribution of spinels deduced from the magnetic and crystallographic studies discloses copper on* A *and* B *according to electronic spectrum of* Cu^{2+}.

La bibliographie ne mentionne aucune étude consacrée aux systèmes

$$(1-s)\,Li_{0,5}M_{2,5}O_4 - s\,CuCr_2O_4.$$

Dans cette Note (M = Fe), nous nous proposons d'établir les relations entre le diagramme de phases, les distributions cationiques et la structure magnétique.

Le chromite de cuivre et les mixtes sont préparés par réaction en phase solide des mélanges d'oxydes appropriés et de carbonate de lithium. Les recuits sont effectués à l'air à des températures n'excédant pas 800°C (durée : 4 à 6 semaines). A l'issue de ce dernier recuit, les échantillons sont refroidis à la vitesse de 10°C/h.

TABLEAU I

T (°C)...... s	850	900	1 000	1 050	1 100
1	Q	Q + $CuCrO_2$	–	{ Q + $CuCrO_2$ / $Cr_2^+O_3$ }	$CuCrO_2$ $Cr_2^+O_3$
0,90	Q + sp	{ Q + sp / Cu^+CrO_2 }	–	–	–
0,70	sp	sp + $CuCrO_2$	–	–	–
0,60 } 0,50 }	sp	–	–	sp + $CuCrO_2$	–
0,40	sp	–	–	–	sp

DIAGRAMME DE PHASES ET STABILITÉ THERMIQUE. — *Étude thermogravimétrique et identification des phases cristallines.* — Effectuée à l'air, l'analyse thermogravimétrique des mixtes à teneur élevée en lithium décèle, au-dessus de 700°C, une perte d'oxygène qui peut s'expliquer par la réduction du cuivre en présence de fer trivalent. Maintenus à 1 000°C, les composés riches en fer ($s \leq 0,5$) ne présentent pas de perte de masse supplémentaire. A l'issue du refroidissement, la reprise est totale.

Les ferrichromites proches de $CuCr_2O_4$ ont un comportement thermique particulier : perte relativement limitée jusque 1 100°C s'accentuant en cours de palier isotherme; reprise partielle après refroidissement. Un contrôle radiocristallographique indique alors la présence de $CuCrO_2$.

Le tableau I présente les résultats de l'identification des phases cristallines obtenues par trempe à l'eau après un maintien de 30 mn des échantillons à la température retenue.

Diagramme de phases. — Le diagramme de phases (*fig.* 1) est établi au moyen de la diffraction X en température. Précisons cependant que l'analyse de l'évolution du spectre infrarouge (200-800 cm^{-1}) en fonction de la substitution et de la température met en évidence le domaine biphasé très étroit qui accompagne la transition ordre-désordre.

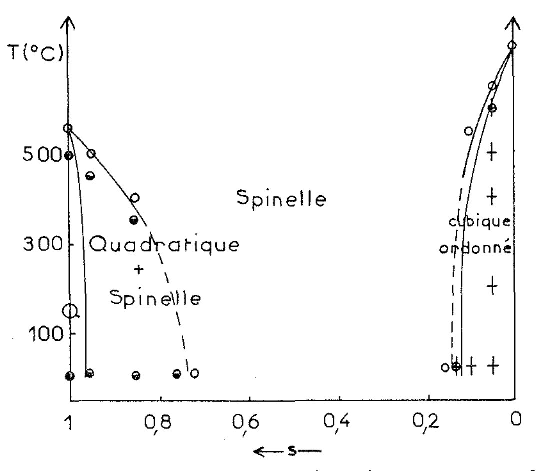


Fig. 1. — Diagramme de phases du système $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$-$CuCr_2O_4$.

Analyse magnétique et distributions cationiques. — Dans ce système, le passage de la structure spinelle inverse ([1]) à la structure directe [([2]) à ([4])] s'accompagne de la modification du couplage magnétique : si le modèle colinéaire de Néel convient au ferrite

Tableau II

s	m (μ_B)	I_{400}/I_{422} (Obs)	Distribution: Sites A	Distribution: Sites B
0,1.....	2,00	2,13	Fe_1	$Li_{0,45}Cu_{0,1}Fe_{1,25}Cr_{0,2}O_4$
0,2.....	1,59	2,00	$Cu_{0,025}Fe_{0,975}$	$Li_{0,40}Cu_{0,175}Fe_{1,025}Cr_{0,4}O_4$
0,4.....	1,32	2,25	$Cu_{0,125}Fe_{0,875}$	$Li_{0,30}Cu_{0,275}Fe_{0,625}Cr_{0,8}O_4$
0,5.....	1,32	2,38	$Li_{0,02}Cu_{0,17}Fe_{0,81}$	$Li_{0,23}Cu_{0,33}Fe_{0,44}Cr_1O_4$

de lithium, il faut considérer la structure de Yafet et Kittel pour interpréter les propriétés magnétiques du chromite cuivrique. Plusieurs auteurs admettent pour $CuCr_2O_4$ une inversion de 10 %, [([6]), ([7])]. Ce résultat a été établi au moyen de différentes méthodes : diffraction X ([5]), analyse magnétique ([6]) et diffraction de neutrons ([7]).

Nous nous sommes efforcés de préciser l'évolution du couplage magnétique dans la solution solide, les migrations des ions qui se développent avec l'occupation progressive des sites octaédriques par le chrome.

Analyse magnétique. — L'aimantation à saturation σ_0^∞ (tableau II) résulte de l'étude sur un appareil du type Foner de la variation de σ en fonction de l'inverse du champ ce qui permet l'extrapolation à champ infini des valeurs mesurées à 4 K. Les courbes de première aimantation (*fig.* 2) montrent que les ferrichromites correspondant à $s \leqq 0{,}5$ sont saturés dès H = 5 kOe. La saturation est plus difficilement atteinte pour le mixte $Li_{0,2}Cu_{0,6}Fe_1Cr_{1,2}O_4$: les angles apparaissent en sites B pour les teneurs plus élevées en chrome. Gorter ([9]) signale un comportement identique du chrome dans les ferrichromites de lithium aux teneurs supérieures à 50 %.

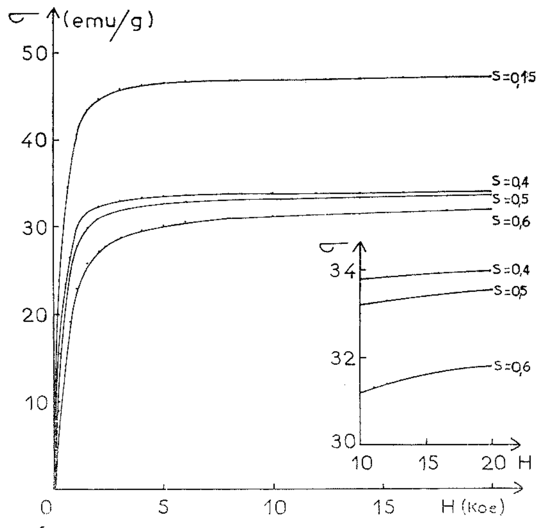


Fig. 2. — Évolution des courbes de première aimantation à 4 K en fonction de *s*.

Localisation du cuivre, analyse du spectre de l'ion Cu^{2+} (0,2-2,5 μ). — Dans les composés ordonnés proches du ferrite de lithium, le cuivre se situe exclusivement en site octaédrique : l'absorption est nulle vers 6 500 cm^{-1}. L'occupation progressive des sites tétraédriques par cet élément est décelée par le développement continu de la bande d'absorption vers 1,6 μ sur les spectres des mixtes de structure spinelle pour les valeurs croissantes du taux de substitution.

L'apparition de la phase quadratique se traduit par le dédoublement de la bande caractéristique de l'ion Cu^{2+} en coordination tétraédrique dans un champ de symétrie cubique. Le spectre de Cu^{2+} dans $CuCr_2O_4$ présente entre 12 500 et 13 000 cm^{-1} une bande d'absorption caractéristique de la coordination octaédrique de l'ion Cu^{2+}, l'absorption du chrome n'intervenant qu'au-dessus de 14 000 cm^{-1} ([8]). Cette étude confirme l'inversion du chromite cuivrique.

Établissement des distributions cationiques des mixtes possédant le couplage antiparallèle de Néel. — Nous admettons que le chrome dans ces composés se situe en B comme dans les ferrichromites de lithium [([9]), ([10])] et de cuivre ([5]) et attribuons à l'ion Cr^{3+} le moment 3 μ_B. Les distributions établies à partir de la valeur du moment expérimental à saturation à 4 K et de la mesure du rapport des raies de diffraction X 400 et 422 figurent dans le tableau II.

En conclusion, il faut souligner que les ferrichromites mixtes de lithium et de cuivre du système $(1-s)\,Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$-$s\,CuCr_2O_4$ conservent le couplage colinéaire de Néel jusqu'à la valeur 0,6 du taux de substitution et que, dans les mixtes spinelles, l'occupation progressive des sites octaédriques par le chrome entraîne la migration du cuivre (et non celle du lithium) vers les sites tétraédriques.

(*) Séance du 28 mars 1977.

(1) P. B. Braun, *Nature*, 170, 1952, p. 1123.
(2) E. Prince, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 554.
(3) R. Nathans et S. J. Pickart, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 54e Sess., 54e Sess., février 1961.
(4) F. Bertaut et C. Delorme, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 505.
(5) H. Ohnishi et T. Teranishi, *J. Phys. Soc. Jap.*, 13, 1961, p. 35.
(6) R. Kohlmuller et J. Omaly, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4383.
(7) B. Fricou, *Thèse*, Paris, 1972.
(8) M. Lenglet, Résultats non publiés.
(9) E. W. Gorter, *Philips Res. Rep.*, 9, 1954, p. 403.
(10) L. Dargel, W. Kubel et K. Olkiwicz, *Acta Phys. Pol.*, A 41, 1972, p. 689.

B. L. et M. L. :
Laboratoire de Chimie minérale,
I.N.S.C.I.R.-I.S.H.N.,
B.P. n° 8,
76130 *Mont-Saint-Aignan;*
J. C. T. :
Laboratoire de Travaux pratiques
de Chimie minérale C 3,
Bât. F,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05;
J. H. :
Laboratoire de Minéralogie
et de Cristallographie,
E.R.A. n° 162,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. – *Carbonates mixtes d'argent et d'alcalins.* Note (*) de **Gérard Papin**, **Michel Christmann** et **Nasser Sadeghi**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude de mélanges équimolaires Ag_2CO_3-M_2CO_3 (M = Li, Na, K, Rb et Cs) a permis de retrouver le carbonate mixte $KAgCO_3$ déjà signalé et de préparer les sels $NaAgCO_3$ et $RbAgCO_3$. Ce dernier est isotype de $KAgCO_3$, la maille orthorhombique a pour paramètres a = 20,81 Å, b = 5,936 Å et c = 6,056 Å. Le spectre de diffraction de $KAgCO_3$ indexé est également fourni.

Studies of silver carbonate and alkaline carbonate mixtures led us to find the mixed carbonate $KAgCO_3$, *already known and to prepare* $NaAgCO_3$ *and* $RbAgCO_3$ *salts. This last is isotypic with* $KAgCO_3$. *They are characterized by their powder diagram wich is indexed for* $AgRbCO_3$ *(orthorhombic lattice:* a = 20.81 Å, b = 5.936 Å *et* c = 6.056 Å). *The indexed diffraction spectrum of* $AgKCO_3$ *is also given.*

En 1887, de Schulten ([1]) synthétise le carbonate mixte d'argent et de potassium par voie aqueuse. Ce sel mixte précipite lors de l'addition d'une solution de nitrate d'argent diluée à une solution saturée en carbonate et hydrogéno-carbonate de potassium.

En 1944, Donohue et Helmholz ([2]), puis en 1963, Barclay et Hoskins ([3]) préparent à nouveau $KAgCO_3$ par cette méthode et obtiennent des monocristaux. Ces auteurs donnent les paramètres de la maille et déterminent la structure cristalline. Aucun autre carbonate mixte d'argent et d'alcalin n'a été signalé.

TABLEAU I

Distances réticulaires observées de $NaAgCO_3$

d_{obs} (Å)	I/I₀	d_{obs} (Å)	I/I₀	d_{obs} (Å)	I/I₀
4,55	m	2,01	m	1,505	F
3,67	TF	1,89	f	1,360	f
3,12	m	1,835	m	1,340	f
2,62	F	1,715	f	1,312	m
2,57	F	1,655	F	1,230	m
2,42	f	1,560	f	1,205	f
2,27	f	1,535	f	1,165	f
2,13	F	1,515	F		

Nous avons repris cette étude et tenté de synthétiser d'autres carbonates mixtes faisant intervenir l'argent et les métaux alcalins. La faible stabilité du carbonate d'argent implique l'utilisation de techniques basse température. En effet, ce composé se dissocie dès 130°C, la dissociation est totale à 180°C sous la pression atmosphérique et conduit à l'oxyde d'argent qui subit lui-même une désoxygénation à partir de 200°C.

Deux méthodes ont été utilisées :

d'une part, la méthode de Schulten pour les sels mixtes de sodium et de potassium; la faible solubilité du carbonate de lithium, les trop grandes solubilités des sels de rubidium et de césium ne permettent pas l'utilisation de ce procédé;

d'autre part, il a été effectué des recuits de mélanges équimolaires, carbonate d'argent-carbonate alcalin. Les mixtes intimement broyés sont placés dans un creuset en argent.

Ce dernier est mis avec quelques gouttes d'eau dans un tube de verre « pyrex » qui est scellé et porté entre 150 et 200°C. Dans ces conditions aucune décomposition du carbonate d'argent n'est alors observée.

Mélanges Ag_2CO_3-Li_2CO_3. — Aucun sel mixte n'a été obtenu. Les mélanges équimolaires portés entre 140 et 180°C ne montrent que les raies de diffraction du carbonate d'argent, ceux de composition Ag_2CO_3-2 Li_2CO_3 montrent la présence des deux espèces. Une miscibilité de Li_2CO_3 dans Ag_2CO_3 semble probable.

TABLEAU II

Distances réticulaires observées et calculées de $KAgCO_3$

d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	*h k l*	I/I_0	d_{obs}	d_{calc} (Å)	*h k l*	I/I_0
10,2	10,188	2 0 0	TF	1,805	1,807	2 3 1	ttf
5,10	5,094	4 0 0	m	1,768	1,770	6 2 2	ttf
3,83	3,838	2 1 1	f	Non obs.	1,727	4 3 1	
3,40	3,396	6 0 0	F	1,718	1,720	9 1 2	f
3,215	3,217	4 1 1	m	1,705	1,708	9 2 1	f
2,970	2,973	0 0 2	m	1,675	1,681	10 0 2	f
2,895	2,895	0 2 0	f	1,615	1,615	6 3 1	m
2,852	2,854	2 0 2	f	1,612	1,614	1 3 2	m
2,780	2,785	2 2 0	TF	1,606	1,608	8 2 2	tf
2,630	2,628	6 1 1	F	1,590	1,590	3 2 3	f
2,620	2,615	7 0 1	F	1,575	1,575	3 3 2	f
2,549	2,547	8 0 0	m	1,518	1,518	5 2 3	f
2,521	2,517	4 2 0	m	1,505	1,504	5 3 2	f
2,465	2,465	3 1 2	m	1,485	1,487	0 0 4	f
2,235	2,237	6 0 2	f	1,468	1,471	2 0 4	m
2,215	2,218	5 1 2	f	1,455	1,454	10 2 2	f
2,202	2,203	6 2 0	tf	1,444	1,447	0 4 0	f
2,172	2,171	8 1 1	tf	1,427	1,427	4 0 4	m
2,078	2,075	0 2 2	f	1,415	1,415	7 3 2	f
2,040	2,038	10 0 0	f	1,391	1,392	4 4 0	f
2,030	2,033	2 2 2	f	1,382	1,383	0 3 3	ttf
1,959	1,958	7 1 2	f	1,361	1,362	10 3 1	f
1,910	1,912	8 2 0	m	1,333	1,335	6 4 0	m
1,835	1,836	0 3 1	f	1,321	1,322	0 2 4	m

Mélanges Ag_2CO_3-Na_2CO_3. — Les deux méthodes signalées ci-dessus conduisent à la formation d'un composé mixte $NaAgCO_3$. Cependant, le produit obtenu par le procédé en solution renferme un assez fort excès de carbonate de sodium (20 à 30 % pondéral). Par voie solide, le produit préparé en chauffant les mélanges vers 150°C est exempt des produits de départ. Le spectre de diffraction X est fourni dans le tableau I. Les diverses préparations n'ont pas conduit à la formation de monocristaux.

Mélanges Ag_2CO_3-K_2CO_3. — Les deux processus fournissent le composé mixte déjà signalé. Le diagramme de poudre obtenu a été indexé et est fourni dans le tableau II. Ce composé cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace I *b c a* (Z = 8). L'affinement des paramètres a donné les valeurs suivantes voisines de celles de Barclay et Hoskins [3] :

Ce travail : $a = 20{,}38 \pm 0{,}01$ Å; $b = 5{,}790 \pm 0{,}005$ Å; $c = 5{,}947 \pm 0{,}005$ Å;

Barclay et Hoskins : $a = 20{,}5$ Å; $b = 5{,}82$ Å; $c = 6{,}00$ Å.

TABLEAU III

Distances réticulaires observées et calculées de $RbAgCO_3$

d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	*h k l*	I/I_0	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	*h k l*	I/I_0
10,5	10,403	2 0 0	F	1,853	1,851	2 3 1	f
5,18	5,202	4 0 0	m	1,810	1,809	6 2 2	f
3,92	3,925	2 1 1	m	1,770	1,769	4 3 1	f
3,46	3,467	6 0 0	F	1,750	1,755	9 1 2	f
3,28	3,286	4 1 1	F	Non obs.	1,746	9 2 1	
3,03	3,028	0 0 2	m	1,715	1,715	10 0 2	m
2,965	2,968	0 2 0	ttf	1,655	1,653	6 3 1	f
2,904	2,907	2 0 2	f	1,653	1,651	1 3 2	tf
2,852	2,854	2 2 0	TF	1,640	1,643	8 2 2	m
2,690	2,684	6 1 1	f	1,626	1,623	3 2 3	ttf
2,672	2,668	7 0 1	m	1,613	1,611	3 3 2	f
2,608	2,601	8 0 0	f	1,556	1,549	5 2 3	ttf
2,575	2,578	4 2 0	m	1,540	1,539	5 3 2	f
2,510	2,513	3 1 2	f	1,518	1,514	0 0 4	tf
2,276	2,280	6 0 2	f	1,500	1,498	2 0 4	m
Non obs.	2,263	5 1 2		1,490	1,490	10 2 2	f
2,255	2,255	6 2 0	f	Non obs.	1,484	0 4 0	
2,206	2,216	8 1 1	ttf	1,455	1,454	4 0 4	tf
2,120	2,119	0 2 2	f	1,445	1,447	7 3 2	tf
2,080	2,081	10 0 0	m	1,430	1,427	4 4 0	ttf
2,070	2,076	2 2 2	m	1,408	1,413	0 3 3	f
1,994	1,997	7 1 2	ttf	1,392	1,395	10 3 1	tf
1,953	1,956	8 2 0	F	1,365	1,364	6 4 0	m
1,880	1,881	0 3 1	f	1,349	1,348	0 2 4	m

Mélanges Ag_2CO_3-Rb_2CO_3. — Un composé mixte de formule $RbAgCO_3$ a été synthétisé. Il est obtenu comme $NaAgCO_3$ par voie solide lors du chauffage des mélanges en tubes scellés au-dessus de 150°C pendant une dizaine d'heures. Ce sel est isotype de $KAgCO_3$. Le spectre de diffraction X indexé est fourni dans le tableau III. Les paramètres calculés sont : $a = 20{,}81 \pm 0{,}01$ Å; $b = 5{,}936 \pm 0{,}005$ Å; $c = 6{,}056 \pm 0{,}005$ Å.

Mélanges Ag_2CO_3-Cs_2CO_3. — Les différents essais de synthèse effectués entre 140 et 180°C pendant 5 à 30 h à partir des quantités équimolaires n'ont pas conduit à la formation d'un nouveau sel.

La stabilité thermique de ces sels mixtes est en cours d'étude; de plus certains d'entre eux semblent manifester la présence d'hydrates que nous essayons de mettre en évidence. La spectrographie infrarouge de ces divers composés est également envisagée.

(*) Séance du 21 mars 1977.

(1) A. DE SCHULTEN, *Comptes rendus*, 105, 1887, p. 811.
(2) J. DONOHUE et L. HELMHOLZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 295.
(3) G. A. BARCLAY et B. F. HOSKINS, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 2807.

G. P. et M. C. :
Laboratoire
de Chimie structurale des Matériaux,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05;

N. S. :
Faculté des Sciences,
Université de Téhéran,
Téhéran, Iran.

CHIMIE ORGANIQUE. – *Synthèse de la* 2 H-*dihydro*-3.4 *benzodithiépinne*-1.5 *one*-2 *et de quelques analogues azotés*. Note (*) de **Giovanni Alunni Bistocchi**, **Giovanni De Méo** et **Adolfo Ricci**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous décrivons la synthèse de la 2 H-dihydro-3.4 benzodithiépinne-1.5 one-2 et les anomalies observées au cours de cette synthèse et de celles de ses homologues nitrés et acétaminés.

The synthesis of 2 H 3,4-*dihydro* 1,5-*benzodithiepinne* 2-*one and some unexpected observations during this synthesis and those of its nitro and acetamino homologues are described.*

Il y a bientôt 20 ans que l'un de nous s'est intéressé à la synthèse de nouveaux systèmes hétérocycliques soufrés et dans cet ordre d'idées la préparation et les propriétés chimiques de la 3 H-*benzodithiine*-1.4 *one*-2 **I** [([1]), ([2])] et de certains de ses dérivés à structure carbazolique ont été décrites ([3]).

Actuellement nous nous préoccupons de la chimie des hétérocycles soufrés à sept chaînons tels que la benzothiépinne ([4]); de ce fait nous avons entrepris une étude sur l'élaboration et les propriétés de la 2 H-*dihydro*-3.4 *benzodithiépinne*-1.5 *one*-2 **V** *a* (R = R′ = H) et de molécules analogues. Ces structures ont été peu étudiées, en effet, que ce soit dans la série de la benzodithiépinne-2.4 ([5]) ou de ses isomères-1.4 ([6]) ou -1.5 ([7]) qui nous intéresse, un nombre limité de substances ont été décrites ([8]).

Pour obtenir **V** *a*, notre matière première est l'acide *ortho-amino-phénylthiopropionique* ([9]) **II** *a* (R = R′ = H) qui par réaction de Sandmeyer avec Cu SCN fournit l'acide *thiacyanato*-2 *phénylthiopropionique* **III** *a* (R = R′ = H). Ce dernier est transformé en acide *mercapto*-2 *phénylthiopropionique* **IV** *a* (R = R′ = H) par action de Na_2S, 9 H_2O.

En appliquant à **IV** *a* une technique de cyclisation (distillation sur P_2O_5) que nous avions déjà utilisée dans des cas semblables ([10]), nous avons isolé **V** *a* avec environ 50 % de rendement; remarquons qu'à la différence de son homologue inférieur **I**, la molécule **V** *a* ne donne aucune des réactions du groupement carbonyle, les diverses tentatives de réduction en dérivé hydrogéné ou en alcool par les méthodes adéquates sont restées sans succès.

Par ailleurs nous avons tenté la cyclisation de **IV** *a* par l'intermédiaire de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium : ce procédé n'a pas conduit à **V** *a* comme escompté mais à une molécule dont les particularités physicochimiques (point de fusion, spectres de masse et de RMN) permettent de lui assigner la structure du *diacétyldithiocatéchol* VI par ailleurs déjà décrit ([11]); en particulier les fragmentations par perte successive de deux $CH_2{=}C{=}O$ sont semblables à celles observées pour le diacétoxy-1.2 benzène ([12]).

Nous avions également l'intention de préparer l'acétamino - 7 et la nitro - 8. 2 H-dihydro-3.4 benzodithiépinne-1.5 one-2 respectivement —**V** *b* (R′ = H; R = NO_2) et **V** *c* (R′ = NH—CO—CH_3; R—H). Pour ce faire nous avons élaboré les acides **II** *b* (R′ = H; R = NO_2) et **II** *c* (R′ = NH—CO—CH_3; R = H) transformés en acides thiacyanatophénylthiopropioniques **III** *b* (R′=H; R=NO_2) et **III** *c* (R′=NH—CO—CH_3; R = H). Cependant nous n'avons jamais réussi, malgré l'emploi de méthodes variées, à isoler les acides **IV** *b* (R′ = H; R—NO_2) et **IV** *c* (R′ = NH—CO—CH_3; R = H).

Nous avons toutefois traité les acides **II** *b* et **II** *c* par l'acide polyphosphorique, ce qui nous a donné aisément la *nitro*-8 2 H-*dihydro*-3.4 *benzothiazépine*-1.5 *one*-2

VII *a* (R = NO_2R′ = H) et *l'acétamino*-7 2 H-*dihydro*-3.4 *benzothiazépine*-1.5 *one*-2 VII *b* (R′ = NH−CO−CH_3; R = H).

III *a*. On diazote, à 0°, 0,1 mol de **II** *a* par 0,1 ml de $NaNO_2$ et 0,3 mol de HCl. On décompose dans une solution aqueuse concentrée de 0,1 mol de CuS CN et 0,6 mol de KSCN. Le précipité est filtré, séché et extrait au Soxhlet par de la ligroïne. Aiguilles incolores (ligroïne) F : 96°; $C_{10}H_9NO_2S_2$ = 239,3; calculé % : C 50,2, H 3,8, N 5,8, S 26,8; trouvé % : C 50,2, H 3,7, N 5,6, S 26,6.

Acide amino-2 nitro-4 phénylthiopropionique **II** *b*. — A une solution concentrée d'amino-2 nitro-4 thiophénate de sodium ([13]) on ajoute 0,3 mol de $NaHCO_3$ et 0,1 mol d'acide β-chloropropionique. On chauffe à 80° jusqu'à apparition d'une couleur jaune puis acidifie avec AcOH. Prismes jaunes (H_2O), F 135°, $C_9H_{10}N_2O_4S$ = 242,2; calculé % : C 44,6, H 4,2, N 11,5, S 13,2; trouvé % : C 44,7, H 4,1, N 11,5, S 12,9.

Acide amino-2 acétamino-5 phénylthiopropionique **II** *c*. — On réduit à chaud 10 g d'acide nitro-2 acétamino-5 phénylthiopropionique ([14]) par 77 g de $FeSO_4$, 7 H_2O en solution ammoniacale. Après traitement aiguilles incolores (H_2O), F 170°, $C_{11}H_{14}N_2O_3S$ = 276,2; calculé % : C 51,9, H 5,4, N 11,0, S 12,6; trouvé % : C 51,9, H 5,4, N 11,0, S 12,7.

Acide thiacyanato-2 nitro-4 phénylthiopropionique **III** *b*. — Même technique que pour **III** *a*; microcristaux jaunes (H_2O), F 130°, $C_{10}H_8N_2O_4S_2$ = 284,1; calculé % : C 42,2, H 2,8, N 9,8, S 22,5; trouvé % : C 42,2, H 2,8, N 9,9, S 22,1.

Acide thiacyanato-2 acétamino-5 phénylthiopropionique **III** *c*. — Même technique que pour **III** *b* (diazotation en milieu HCO_2H). Aiguilles incolores (H_2O), F 123°, $C_{12}H_{12}N_2O_3S_4H_2O$; calculé % : 45,8, H 4,5, N 8,9, S 20,3; trouvé % : C 45,8, H 4,5, N 8,9, S 19,9.

V *a*. On dissout 0,1 mol de **III** *a* dans le minimum d'eau contenant 0,1 mol de $NaHCO_3$, puis on ajoute 0,1 mol de Na_2S, 9 H_2O et on chauffe 15 mn à bain-marie bouillant. On dilue et acidifie; *l'acide mercapto*-2 *phénylthiopropionique*. **IV** *a* est essoré et séché (F = 68°). On chauffe à poids égal à 90° durant quelques minutes **IV** *a* et P_2O_5, on distille sous vide (huile jaune E 140°/0,3 Torr) : après purification la 2 H-*dihydro*-3.4 *benzodithiépinne*-1.5 *one*-2 cristallise en prismes incolores (éthanol) F 77°, $C_9H_8OS_2$ = 196;

calculé % : C 55,1, H 4,1, S 32,6; trouvé % : C 55,1, H 4,1, S 32,7. M/*e* 196 (AEI, MS 50 e 70 eV. Introduction 150°, X 8 kV). Spectre RMN : $-H_6$, H_7, H_8, H_9 de 7,20 à $7,75.10^{-6}$; CH_2 en 3 à $3,30.10^{-6}$ et CH_2 en 4 à $2,70.10^{-6}$.

VII *b*. On chauffe à poids égal l'acide **II** *c* dans l'APP 15 mn à 90°. Après traitement microcristaux incolores (CH_3CO_2H dilué), F = 243°, $C_{11}H_{12}N_2O_2S$, H_2O = 254,8, calculé % : C 51,9, H 5,4, N 11,0, S 12,6; trouvé % : C 51,8, H 5,5, N 11,0, S 12,5.

VII *a*. On cyclise à 90° l'acide **II** *b* dans l'APP. Microcristaux jaunes (acide acétique dilué) : F = 223°, $C_9H_8N_2O_3S$ = 224,22; calculé % : C 48,2, H 3,6, N 12,5, S 14,2; trouvé % : C 48,2, H 3,5, N 12,7, S 14,1.

VI. On chauffe au bain-marie un mélange de 1 g de **IV** *a*, 1 g d'acétate de sodium et 10 ml d'anhydride acétique durant 30 mn. On chasse Ac_2O, traite à l'eau, filtre et lave avec une solution de Na_2CO_3. Le résidu séché est chromatographié sur gel de silice (éluant benzène). Micro-aiguilles incolores (benzène) F = 89-90° [Litt. ([11]) : F 88°5].

$C_{10}H_{10}S_2O_2$: 226,25; calculé % : C 53,1, H 4,5, S 28,3; trouvé % : C 53,1, H 4,5, S 27,6; Masse M/*e* : 226; RMN H_3, H_4, H_5, H_6, de 7,10 à $7,40.10^{-6}$; à 2,30 deux $COCH_3$.

Les spectres de RMN ont été enregistrés par le Docteur G. Gambini (Perugia) sur un appareil « JEOL JNM – C – 60 HL » à 60 MHz dans CCl_4.

Le CNR (Italie) a soutenu financièrement ce travail.

(*) Séance du 28 mars 1977.

([1]) A. Ricci, *Ricerca Scientifica*, 28, 1958, p. 1360.
([2]) A. Ricci et M. Negri, *Ann. Chim. Rome*, 50, 1960, p. 1066.
([3]) N. P. Buu-Hoï, P. Jacquignon, A. Ricci et D. Balucani, *J. Chem. Soc.*, C, 1969, p. 2196.
([4]) A. Ricci, D. Balucani, A. Fravolini, F. Schiaffella et G. Grandolini, *Gazz. chim. Italia*, 1977 (sous presse).
([5]) A. Kötz, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 33, 1900, p. 730.
([6]) M. Kulka. *Can. J. Chem.*, 36, 1958, p. 750.
([7]) J. D. Willet, J. R. Grunwell, A. Berchtolg et Glenn, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 2297.
([8]) H. Richter, K. Schulze et M. Muelhstaedt, *Z. chem.*, 8, 1968, p. 220.
([9]) F. Meyer et C. Horst, *Ber. Deutsch. chem. Ges.*, 56, 1923, p. 1415.
([10]) A. Ricci, D. Balucani et N. P. Buu-Hoi, *Ann. chim. Rome*, 58, 1968, p. 455.
([11]) J. Pollak, Monatsh., 34, 1913, p. 1680.
([12]) L. A. Svensson, *Acta Chem. Scand.*, 26, 1972, p. 2663.
([13]) M. A. Alperowitsch et coll., *Chem. Zentr.*, 1960, p. 10224.
([14]) N. Cagnoli, A. Martani et C. Rossi, *Ann. chim. Rome*, 56, 1966, p. 1075.

Istituto di Chimica,
Facolta di Medicina e Chirurgia,
Universita degli Studi,
Perugia,
Italie.

CHIMIE ORGANIQUE. – *Sur la synthèse de thiazolyl méthylène et d'imidazothiazolyl méthylène phosphonates de diéthyle.* Note (*) de **Michel Baboulène** et **Georges Sturtz**, présentée par M. Henri Normant.

La réactivité du bromo-3 oxo-2 propyl phosphonate de diéthyle vis-à-vis de divers nucléophiles est envisagée. Opposé successivement à des thioamides, à des thiourées et à des amino-2 thiazoles, ce dérivé organophosphoré conduit à une série originale de thiazolyl méthylène et imidazothiazolyl méthylène phosphonates de diéthyle, d'intérêt synthétique et biologique.

The reactivity of diethyl 3-bromo 2-oxo propyl phosphonate is studied in relation to various nucleophiles. Successively put in the presence of thioamides, thiourees and 2-aminothiazoles, this organo-phosphorylated compound leads to a new series of diethyl thiazolyl and imidazothiazolyl methylene phosphonates, of synthetic and biological interest.

On connaît l'importance des enchaînements hétérocycliques de types thiazolique et imidazothiazolique en chimie thérapeutique et phytosanitaire, notamment [(1), (2)].

Il nous a donc semblé intéressant d'essayer d'atteindre des molécules organophosphorées de structure **1** :

$(RO)_2P(O)—CH_2$ — [structure 1 : N, X, Y, A]

1

avec X = Y = N ou S; A, groupements divers, en considérant d'une part les potentialités synthétiques de ces composés et en envisageant d'autre part une approche thérapeutique ultérieure.

Ces synthèses ont pu être réalisées en opposant divers nucléophiles au bromo-3 oxo-2 propyl phosphonate de diéthyle **2** composé que nous avions récemment décrit et rendu aisément accessible [(3), (4)].

C'est ainsi que les thioamides et les thiourées réagissent sur **2** pour conduire à des thiazolyl phosphonates de structure **3** et **4** répertoriés dans le tableau I.

$(EtO)_2P(O)CH_2COCH_2Br$ (**2**) $\xrightarrow{+RC(S)NH_2}$ $(EtO)_2P(O)CH_2$-thiazole (S, R, N) (**3**)

$(EtO)_2P(O)CH_2COCH_2Br$ (**2**) $\xrightarrow{+S=C(NHR)_2}$ $(EtO)_2P(O)CH_2$-thiazoline (S, N–R, N–R) (**4**)

On peut constater que la réaction à partir des thioamides [selon Hantzsch (5)] n'a pas fourni de bons résultats, malgré diverses variantes dans les procédés mis en œuvre. C'est ainsi, notamment, que l'utilisation de carbonate de magnésium, selon J. Metzger et coll. (6), n'apporte aucune amélioration importante.

TABLEAU I

N°	R C(S)-R¹ : R	R¹	Solvants	t°	T/h	$(EtO)_2P(O)CH_2-R^2$: R² ; F°C ; Rdt %
1	CH_3	NH_2	Et OH ou dioxanne	78	3	2-méthylthiazol-4-yl (10%) en mélange avec divers produits
2	C_6H_5	NH_2	Acétone	20	72	pas de réaction
			Et OH ou dioxanne	78	4	2-phénylthiazol-4-yl ; $Eb_{0,01} \simeq 185$; 25
3	4-pyridyl	NH_2	Acétone	20	48	pas de réaction
			Et OH	78	3	2-(4-pyridyl)thiazol-4-yl ; 68 ; 25
4	NH_2	NH_2	Acétone ou Et OH	20 / 80	24 / 2	2-aminothiazol-4-yl ; 120 ; 80
5	CH_3CONH	NH_2	Et OH	80	2	2-acétamidothiazol-4-yl 132 ; 30 (+ 2-aminothiazol-4-yl 65%)
6	CH_3NH	CH_3NH	Acétone ou Et OH	20	6	4-HO-3-N-CH₃-2-(N-CH₃)thiazolidin-4-yl, HBr ; 158 ; 55
			EtOH/Cl_2Zn	78	3	3-N-CH₃-2-(N-CH₃)thiazolin-4-yl, HBr ; huileux
7	p. CH_3-C_6H_4NH	p. CH_3-C_6H_4NH	Acétone ou Et OH	20	8	HO-thiazolidine N-C_6H_4-CH_3 / N-C_6H_4-CH_3, HBr + thiazoline N-C_6H_4-CH_3 / N-C_6H_4-CH_3, HBr ; Rdt% total ~ 60
			EtOH/Cl_2Zn	78	3	thiazoline N-C_6H_4-CH_3 / N-C_6H_4-CH_3, HBr ; 118 ; 65
8	$-NHCH_2CH_2NH$		Et OH	20	24	dihydroimidazo[2,1-b]thiazolyl, HBr ; 158 ; 85
9	$-NH-CO-CH_2-NH-$		Acétone ou Et OH	80	2	imidazo[2,1-b]thiazol-one, HBr ; 185 ; 75
10	-NH-C₆H₄-NH-		Et OH	80	3	thiazolo[3,2-a]benzimidazolyl, HBr, 134 ; 85

Ces composés ont fourni des analyses centésimales correctes (% C ± 0,52; % H ± 0,35; % N ± 0,28; % P ± 0,31). Les données spectrales (IR, RMN) sont en accord entre les structures proposées.

Par contre, avec les thiourées substituées [selon Popp et Traumann (7)], la réaction conduit à un bien meilleur rendement en thiazolyl phosphonates **4**. Cependant, les conditions opératoires ainsi que la nature des thiourées réagissantes modifient considérablement

A-COCH₂Br + S=C(NH-R)(NH-R) —(acétone ou Ethanol)→ **5** → **6** → **7**

a : A = $(EtO)_2P(O)CH_2-$

b : A = R^1-CH_2-

la structure des produits isolés. Il faut ainsi noter que les intermédiaires cétoamidiniques, tel que **5** *a*, souvent obtenus avec des substrats non phosphorés ([8]), ne peuvent être isolés dans les conditions de notre réaction.

Seules les formes imino-2 hydroxy-4 thiazolidine **6** *a* sont parfois obtenues, le passage à la structure **7** *a* ne présentant aucune difficulté.

Une extension de la réaction de Hantzsch, à des amino-2 thiazoles, nous a permis de synthétiser des dérivés imidazothiazolyl phosphonates **8**, isomères de position de certains composés **7** *a*, précédemment décrits (*voir* tableau I).

A-COCH$_2$Br + (amino-2 thiazole ⇌ imino-2 thiazoline) — acétone, 20° → A–C(O)–CH$_2$–N(thiazoline, =NH); → éthanol, 78° → **8**

éthanol 78° → A-imidazo[2,1-b]thiazole–R (**8**)

2

A = (EtO)$_2$P(O)CH$_2$–

Dans le tableau II, nous avons rassemblé les imidazo méthylène phosphonates de diéthyle **8**. Il est à remarquer, qu'à froid dans l'acétone, nous avons rencontré un manque de réactivité du dérivé phosphoré **2**, se traduisant par une difficulté à obtenir la forme

TABLEAU II

	R^1-NH$_2$	$(C_2H_5O)_2P(O)CH_2-R_2$	F °C	Rdt %	F °C Picrate
1	thiazolyl-2	imidazo[2,1-b]thiazolyl, HBr	140	60	154
2	thiazolinyl-2	dihydroimidazo[2,1-b]thiazolyl, HBr	150	62	–
3	benzothiazolyl-2	imidazo[2,1-b]benzothiazolyl, HBr	–	40	221
4	méthyl-5 thiadiazolyl-2 (CH_3)	méthyl imidazo[2,1-b]thiadiazolyl (CH_3), HBr	118	45	200
5	méthyl-5 thiazolyl-2 (CH_3)	méthyl imidazo[2,1-b]thiazolyl (CH_3), HBr	180	20	240

oxo-2 (imino-2 thiazolinyl-3)-3 propyl phosphonate de diéthyle **9**, le passage direct à la forme imidazothiazole **8**, par reflux dans l'éthanol, demeure cependant d'un emploi très aisé.

Ces composés ont fourni des analyses centésimales correctes (% C ± 0,42; % H ± 0,32; % N ± 0,25; % P ± 0,25). Les données spectrales (IR et RMN) sont en accord avec les structures proposées.

L'intérêt synthétique de ces nouveaux composés hétérocycles phosphorés va être maintenant abordé.

(*) Séance du 31 janvier 1977.

(1) A. Burger, *Medicinal Chemistry*, 3e éd., 1970, Wiley-Interscience.

(2) *Annual Reports in Medicinal Chemistry (Division of Medicinal Chemistry of the American Chemical Society)* éd. R. V. Heinzelman, 8, 9, 10, 11, Acad. Press, New York and London.

(3) M. Baboulène et G. Sturtz, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 149.

(4) M. Baboulène, A. Belbeo'ch et G. Sturtz, *Synthesis* (sous presse).

(5) A. Hantzsch, *Ann. Chem.*, 249, 1888, p. 31.

(6) M. Poite et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2078.

(7) V. Traumann, *Ann. Chem.*, 249, 1888, p. 35.

(8) W. Heffe, R. W. Belsiger et K. Thoma, *Helv. Chim. Acta*, 57, 1974, p. 1242.

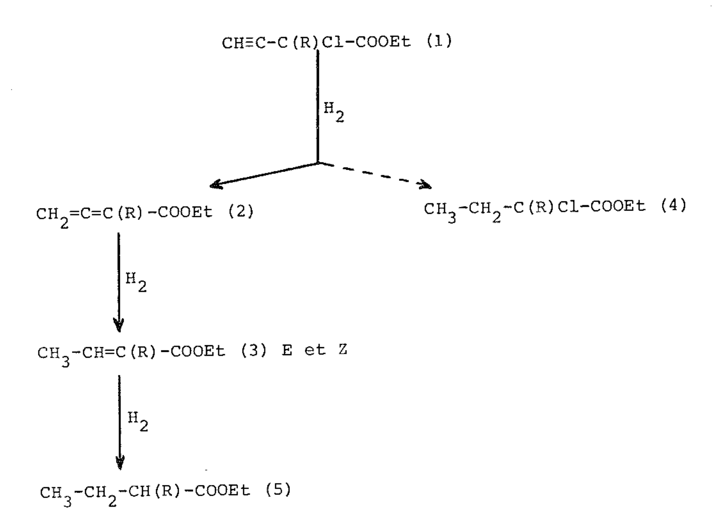
Laboratoire de Chimie hétéroorganique,
E.R.A. 612,
Faculté des Sciences,
6, *avenue Victor-Le-Gorgeu,*
29283 *Brest Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition propargylique dans l'hydrogénolyse du chloro-2 phényl-2 butyne-3 oate d'éthyle et du chloro-2 méthyl-2 butyne-3 oate d'éthyle.* Note (*) de **Denise Dugat**, **Michel Verny** et **Roger Vessière**, présentée par M. Henri Normant.

L'hydrogénolyse des composés cités s'accompagne d'une transposition propargylique, et engendre successivement les composés $CH_2=C=CR-COOEt$, $CH_3-CH=CR-COOEt$ et $CH_3-CH_2-CHR-COOEt$ ($R = \Phi$ ou Me).

The hydrogenolysis of the title compounds results in a propargylic rearrangement, leading to $CH_2=C=CR-COOEt$, *then* $CH_3-CH=CR-COOEt$ *and finally* $CH_3-CH_2-CHR-COOEt$ ($R = \Phi$ *or* Me).

La facilité de l'hydrogénolyse d'une liaison C—Cl est essentiellement liée au caractère du substrat considéré; ainsi augmente-t-elle lorsque on passe d'un chlorure saturé à un chlorure benzylique, arylique ou vinylique [1]. Elle dépend également de la nature du



catalyseur et du solvant. Dans le cas d'un dérivé chloré insaturé, où peuvent donc s'observer soit une hydrogénolyse, soit une hydrogénation, le palladium est généralement considéré comme le catalyseur le plus favorable au premier processus; au contraire, d'après Ham et Coker [2], l'utilisation du rhodium et d'un solvant non polaire favorise sélectivement la réaction d'hydrogénation.

Nous avons examiné le comportement, dans ces diverses conditions, du chloro-2 phényl-2 butyne-3 oate d'éthyle (1 *a*) et du chloro-2 méthyl-2 butyne-3 oate d'éthyle (1 *b*), dont les synthèses ont été précédemment décrites [[3], [4]]. La présence chez ces composés d'un substituant chloré porté par un atome de carbone asymétrique pouvait permettre, à partir des substrats optiquement actifs, d'envisager une hydrogénolyse stéréospécifique [[5], [6]]. Les résultats obtenus révèlent en fait que tel n'est pas le cas.

Les réactions ont été effectuées à la température ambiante en présence des deux catalyseurs précités : palladium à 10 % sur charbon activé (solvant : EtOH), rhodium à 5 % sur alumine (solvant : cyclohexane). Nous avons également utilisé l'oxyde de platine (solvant : EtOH), dont l'activité peut être présumée intermédiaire entre celles des deux catalyseurs précédents [1]. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux I et II.

La formation du phényl-2 butadiénoate d'éthyle (2 *a*) (exp. 1 et 2) montre que le chlorure benzylique (1 *a*) subit, en une première étape rapide, une hydrogénolyse accompagnée de transposition (schéma). Bien qu'un intermédiaire analogue (2 *b*) ne soit pas détecté en série méthylée, son rôle de précurseur est évident dans la formation des esters α-éthyléniques (3 *b*) E et Z (exp. 5, 6 et 7), homologues des dérivés (3 *a*) de l'hydrogénation de (2 *a*) (exp. 2 et 3).

TABLEAU I

Action de l'hydrogène sur le chloro-2 phényl-2 butyne-3 oate d'éthyle

Exp. n°	Catalyseur	Pression (atm.)	Temps (h)	(1 *a*) %	(2 *a*) (%)	(3 *a* E) (%)	(3 *a* Z) (%)	(5 *a*) (%)
1.	Rh	50	24	60	40	–	–	–
2.	PtO_2	1	1	50	24	13	13	–
3.	PtO_2	1	24	–	–	40	30	30
4.	Pd	1	1	–	–	–	–	100

TABLEAU II

Action de l'hydrogène sur le chloro-2 méthyl-2 butyne-3 oate d'éthyle

Exp. n°	Catalyseur	Pression (atm.)	Temps (h)	(3 *b* E) (%)	(3 *b* Z) (%)	(4 *b*) (%)	(5 *b*) (%)
5.	Rh	40	30	15	60	–	25
6.	Rh	60	20	50	28	15	7
7.	Pd	1	1	55	–	–	45
8.	Pd	1	2	–	–	–	100

(1) : $CH\equiv C-C(R)Cl-COOEt$; (2) : $CH_2=C=C(R)-COOEt$;
(3) : $CH_3-CH=C(R)-COOEt$; (4) : $CH_3-CH_2-C(R)Cl-COOEt$;
(5) : $CH_3-CH_2-CH(R)-COOEt$.
a : R = Φ; *b* : R = Me.

Cependant, à partir du substrat (1 *b*), dans certaines conditions de pression (exp. 6), une hydrogénation de la triple liaison conduisant au chloro-2 méthyl-2 butanoate d'éthyle (4 *b*) concurrence dans une faible mesure l'hydrogénolyse parallèlement observée. Le dérivé (4 *b*) a été préparé par ailleurs, par action du chlorure de thionyle en présence de pyridine sur l'hydroxy-2 méthyl-2 butanoate d'éthyle. Le traitement de cet échantillon dans les conditions de l'expérience 8 ne conduit qu'à une hydrogénolyse partielle (25 % en 2 h). Il est donc exclu que le chlorure (4 *b*) soit un intermédiaire significatif dans les autres expériences où il n'apparaît pas.

Sa formation au cours de l'expérience 6 confirme cependant que l'emploi du rhodium et d'une pression d'hydrogène élevée favorise, autant qu'il est possible, le processus d'hydrogénation. Celui-ci toutefois n'apparaît jamais compétitif dans le cas du chlorure benzylique (1 *a*).

Seul l'emploi du palladium permet, dans les deux séries, l'obtention quantitative du terme final de la réaction, le phényl-2 butanoate d'éthyle (5 *a*) ou le méthyl-2 butanoate d'éthyle (5 *b*). Les expériences 4 et 8 ont été reprises au départ de chlorures (1 *a*) et (1 *b*) optiquement actifs [(3), (4)] : elles conduisent à des échantillons d'esters (5 *a*) ou (5 *b*) racémiques (à moins de 1 % près), ainsi qu'il fallait s'y attendre compte tenu du passage par les intermédiaires alléniques achiraux (2 *a*) et (2 *b*) (schéma).

En conclusion, l'hydrogénolyse avec transposition apparaît comme le processus prioritaire ou exclusif au départ des chlorures propargyliques tertiaires (1 *a*) et (1 *b*), et cela jusque dans les conditions les plus favorables à la réaction d'hydrogénation. Rappelons que les alcools correspondants, l'hydroxy-2 phényl-2 butyne-3 oate d'éthyle et l'hydroxy-2 méthyl-2 butyne-3 oate d'éthyle, se comportent différemment, et conduisent sans difficulté en présence de PtO_2 aux alcools saturés qui en dérivent [(4), (7)].

L'identification des produits, ainsi que l'analyse des mélanges, reposent sur les données de la RMN, les spectres des dérivés méthylés ayant en outre pu être comparés à ceux d'échantillons authentiques. Le composé (2 *a*) est caractérisé en infrarouge par deux bandes d'absorption à 1 945 et 1 920 cm^{-1} ($CH_2=C=C$).

Spectres de RMN (solvant : CCl_4, référence : TMS, δ en parties par million, J en hertz) :

(2 *a*) : $\delta_\gamma = 5{,}27$ (s).

(3 *a* E) : $\delta_\beta = 7{,}05$ (q); $\delta_\gamma = 1{,}67$ (d); $J_{\beta\gamma} = 7{,}2$.

(3 *a* Z) : $\delta_\beta = 6{,}12$ (q); $\delta_\gamma = 1{,}96$ (d); $J_{\beta\gamma} = 7{,}2$.

(3 *b* E) : $\delta_\beta = 6{,}81$ (m); $\delta_\gamma = 1{,}67$ (m); $\delta_{\beta'} = 1{,}80$ (m); $J_{\beta\gamma} = 7{,}4$; $J_{\beta\beta'} = 1{,}8$; $J_{\beta'\gamma} = 1{,}1$.

(3 *b* Z) : $\delta_\beta = 5{,}98$ (m); $\delta_\gamma = 1{,}97$ (m); $\delta_{\beta'} = 1{,}83$ (m); $J_{\beta\gamma} = 7{,}0$; $J_{\beta\beta'} = 1{,}0$; $J_{\beta'\gamma} = 1{,}3$.

(4 *b*) : $\delta_\beta = 2{,}04$ (m); $\delta_\gamma = 1{,}00$ (t); $\delta_{\beta'} = 1{,}68$ (s); $J_{\beta\gamma} = 6{,}9$.

(5 *a*) : $\delta_\alpha = 3{,}33$ (t); $\delta_\beta = 1{,}90$ (m); $\delta_\gamma = 0{,}87$ (t); $J_{\alpha\beta} = 7{,}0$; $J_{\beta\gamma} = 7{,}0$.

(5 *b*) : $\delta_\alpha = 2{,}26$ (m); $\delta_\beta = 1{,}65$ (m); $\delta_\gamma = 0{,}87$ (t); $\delta_{\beta'} = 1{,}08$ (d); $J_{\alpha\beta} = 6{,}7$; $J_{\beta\gamma} = 6{,}7$; $J_{\alpha\beta'} = 6{,}7$.

(*) Séance du 28 mars 1977.

(1) R. L. Augustine, *Catalytic Hydrogenation*, H. Dekker, New York, 1965, p. 125.
(2) G. E. Ham et W. P. Coker, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 194.
(3) M. Verny et R. Vessière, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2578; D. Dugat et M. Verny, *ibid.*, 1972, p. 4532.
(4) D. Dugat, M. Verny et R. Vessière, *ibid.*, 1976, p. 1903.
(5) E. Ott et K. Kramer, *Chem. Ber.*, 68 B, 1935, p. 1655; E. L. Eliel et J. P. Freeman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 923.
(6) M. Gutt et H. Uskokovic, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 792.
(7) D. Dugat, M. Verny et R. Vessière, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 1715.

Groupe de Recherche
de Chimie organique 2,
U.E.R. de Sciences
exactes et naturelles,
24, *avenue des Landais*,
B.P. n° 45,
63170 *Aubière*.

CHIMIE ORGANIQUE. – *Synthèse stéréodirigée de pentitols.*

Note (*) de **Pierre Chautemps**, présentée par M. Georges Champetier.

L'ouverture nucléophile SN_2 des époxy-alcools du divinyl carbinol conduit aux pentitols correspondants : ribitol, arabinitol et xylitol.

The nucleophilic opening of divinyl carbinol epoxides gives the corresponding pentitols: ribitol, arabinitol and xylitol.

A la suite d'une étude systématique de la stéréochimie, d'une part de l'époxydation des alcools allyliques, d'autre part de la réduction des α-époxy-cétones, nous avions établi pour ces réactions des modèles stéréochimiques permettant d'envisager des synthèses

MnO2 / CHCl3
H2O2 / OH⁻
65% dl — 35% méso
p. NO2 C6H4CO3H
NaBH4
R* R*
Ss R (14%) — Sr R (86%)
(20%) (75%) (5%)
OH⁻
Arabinitol (d-l) Ribitol Xylitol

stéréodirigées des époxy-alcools ([1]). La possibilité d'une ouverture nucléophile SN_2 du cycle époxyde, stéréosélective et régiosélective sur le carbone du cycle ne portant pas de substituant électronégatif sur le carbone vicinal ayant été établie par Sable en série cyclitol ([2]), nous avons envisagé l'application des concepts établis dans ([1]) à la synthèse des pentitols. Nous rapportons ci-après nos premiers résultats obtenus à partir d'un précurseur unique, le divinyl carbinol [obtenu selon ([3]) par condensation du bromure de vinyl magnésium sur le formiate d'éthyle et dont l'oxydation par MnO_2 fournit la divinyl cétone, transformation non obtenue avec les réactifs de Collins, Sarett ou Jones].

L'époxydation de la divinyl cétone ($H_2O_2 - HO^-$ dans $CHCl_3$) conduit aux diépoxy-cétones épimères (65 % *d-l*; 35 % méso). L'induction asymétrique ne peut intervenir qu'au stade de la monoépoxy-cétone intermédiaire, non isolée. L'époxy-cétone *d-l*, traitée

par $NaBH_4$-EtOH fournit un seul alcool (R* R*), ce qui établit la configuration *d-l* de la cétone initiale. Au contraire l'époxy-cétone méso conduit à deux diépoxy-alcools, la création du centre pseudo-asymétrique impliquant une notable induction asymétrique (14 et 86 %). L'alcool R* R*, traité par la soude dans le DMSO, conduit exclusivement à l'arabinitol racémique. Le mélange des alcools méso conduit de même au ribitol (14 %) et au xylitol (86 %); compte tenu de la régio et de la stéréosélectivité de la réaction, ceci établit les configurations relatives des diépoxy-alcools méso; leur séparation permettrait une synthèse intéressante du xylitol. Les pentitols ont été identifiés sous forme d'acétates par comparaison à des échantillons authentiques.

Le divinyl carbinol, traité par un excès d'acide *p*-nitro perbenzoïque conduit aux trois diépoxy-alcools : R* R* (20 %); SsR (75 %) et SrR (5 %). L'induction asymétrique intervient nécessairement au stade des monoépoxy-alcools non isolés. Le mélange, traité par la soude dans le DMSO, conduit dans les mêmes proportions respectivement à l'arabinitol *d-l*, au ribitol et au xylitol, ce qui permet d'ailleurs d'établir les configurations relatives des trois diépoxy-alcools. Bien que nous n'ayions pas encore effectué de séparation, le résultat permet d'envisager une synthèse intéressante du ribitol.

L'ensemble des réactions effectuées est regroupé sur la figure.

Conclusions. — Les résultats stéréochimiques constituent tout d'abord une excellente confirmation des modèles d'induction asymétrique établis dans ([1]).

Sur le plan préparatif, l'arabinitol peut être obtenu stéréospécifiquement à partir de la diépoxy-cétone *d-l*, une seule séparation étant nécessaire, au niveau des diépoxy-cétones épimères. La résolution du racémique de la diépoxy-cétone *d-l* permettrait d'obtenir le D-arabinitol. Le xylitol peut être obtenu de façon encore intéressante à partir de la diépoxy-cétone méso mais deux séparations sont nécessaires. Le ribitol peut être obtenu à partir du divinyl carbinol, une seule séparation étant nécessaire au niveau des diépoxy-alcools épimères.

Du point de vue des rendements, actuellement une seule limitation notable intervient, au niveau de la préparation de la divinyl cétone, très polymérisable. L'optimisation de cette étape rendrait l'ensemble des résultats très préparatifs. Nous envisageons d'autre part l'oxydation sélective d'un des groupes hydroxy méthyle (sélection normale pour l'arabinitol ces groupes étant diastéréotopiques, sélection impliquant un oxydant chiral pour le ribitol et le xylitol) afin d'atteindre les pentoses.

M. Joseleau (C.E.R.M.A.V., Grenoble) nous a apporté son aide lors de l'identification des pentitols.

(*) Séance du 28 mars 1977.
([1]) P. Chautemps et J. L. Pierre, *Tetrahedron*, 32, 1976, p. 549.
([2]) R. Steyn et H. Z. Sable, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 3579.
([3]) H. E. Ramsoen, J. R. Leebrick et S. D. Rosenberg, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 1602.

Chimie organique,
Université scientifique et médicale,
B.P. n° 53,
38041 *Grenoble Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de la céto*-15 *dihydro*-15.20 *catharanthine, précurseur potentiel d'alcaloïdes de type vinblastine.* Note (*) de **Yves Langlois, Nicole Langlois** et **Pierre Potier**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'amino-alcool **8** obtenu par l'intermédiaire du N_b-oxyde de catharanthine **6** permet de préparer les céto-15 dihydro-15.20 catharanthines **10**.

Amino alcohol **8**, *obtained from catharanthine* N_b*-oxide, leads to* 15*-keto* 15,20*-dihydro catharanthine* **10**, *a useful compound in vinblastine type hemisynthesis of alkaloids.*

Les principaux alcaloïdes antitumoraux isolés de *Catharanthus roseus* tels que la vinblastine **1**, la vincristine **2**, la leurosidine **3** et la leurosine **4**, sont fonctionnalisés au niveau des carbones 15′ et/ou 20′.

1 : $R_1 = OH$; $R_2 = Et$; $R_3 = R_4 = H$; $R_5 = CH_3$

2 : $R_1 = OH$; $R_2 = Et$; $R_3 = R_4 = H$; $R_5 = CHO$

3 : $R_1 = Et$; $R_2 = OH$; $R_3 = R_4 = H$; $R_5 = CH_3$

4 : $R_1 = Et$; $R_2 + R_4 = O$; $R_3 = H$; $R_5 = CH_3$

5

6

Un procédé d'hémisynthèse découvert dans notre laboratoire ([1]) permet de préparer ces alcaloïdes [([2])-([5])] par condensation de la vindoline **5** avec un composé pentacyclique de type catharanthine **6** en utilisant une modification de la réaction de Polonovski ([6]). Il est donc particulièrement intéressant de pouvoir disposer de dérivés de la catharanthine **6** hydroxylés ou oxydés en C_{15} ou en C_{20}. La préparation de la catharanthine-lactone **7** a été décrite dans une précédente publication ([7]). La céto-15 dihydro-15.20 catharanthine **10** constitue un nouveau « synthon » permettant l'accès à un nombre important de dérivés fonctionnalisés en C_{15} et/ou en C_{20}.

Comme nous l'avons décrit ailleurs [8], le Nb-oxyde de catharanthine **6** se réarrange quantitativement pour conduire à une isoxazolidine laquelle, par hydrogénolyse, fournit l'amino-alcool **8**.

Ce composé, traité par le bioxyde de manganèse ou d'autres oxydants doux, conduit à la formation de la céto-15 dihydro-15.20 catharanthine **10** [9] par oxydation de l'alcool allylique suivie d'une addition 1,4 de type Michael de l'amine secondaire sur la cétone conjuguée **9**, intermédiaire non isolé (rendement global à partir de la catharanthine **6** : 55 %).

7

8 Oxyd. → [**9**] → **10**

La céto-15 dihydro-15.20 catharanthine **10** a été isolée sous forme d'un mélange d'épimères en C_{20}.

La fonctionnalisation du C_{20} et le couplage de la céto-15 dihydro-15.20 catharanthine **10** et de ses dérivés avec la vindoline **5** seront décrits dans une publication ultérieure.

(*) Séance du 14 février 1977.

(1) (*a*) P. Potier, N. Langlois, Y. Langlois et F. Gueritte, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1975, p. 670; (*b*) N. Langlois, F. Gueritte, Y. Langlois et P. Potier, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 7017.

(2) N. Langlois et P. Potier, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 1099.

(3) Y. Langlois, N. Langlois, P. Mangeney et P. Potier, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 3945.

(4) A. U. Rahman, A. Basha et M. Ghazala, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 2351.

(5) J.-P. Kutney, J. Balsevich, G. H. Bokelman, T. Hibino, I. Itoh et A. H. Ratcliffe, *Heterocycles*, 4, 1976, p. 997.

(6) (*a*) A. Ahond, Ad. Cavé, C. Kan-Fan, H.-P. Husson, J. de Rostolan et P. Potier, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 5622; (*b*) A. Ahond, Ad. Cavé, C. Kan-Fan, Y. Langlois et P. Potier, *Chem. Comm.*, 1970, p. 517.

(7) P. Mangeney, R. Costa, Y. Langlois et P. Potier, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 701.

(8) (*a*) N. Langlois, F. Gueritte, R. Z. Andriamialisoa, Y. Langlois, P. Potier, A. Chiaroni et C. Riche, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 683; (*b*) Y. Langlois, F. Gueritte, R. Z. Andriamialisoa, N. Langlois, P. Potier, A. Chiaroni et C. Riche, *Tetrahedron*, 32, 1976, p. 945.

([9]) Céto-15 dihydro-15.20 catharanthine **10** *a* + **10** *b* (épimères en 20); infrarouge $\nu = 1\,730\ cm^{-1}$ ($CHCl_3$); ultraviolet λ_{max} (ε) = 225 nm (24 300), 286 (5 900), 294 (5 050) (EtOH); dichroïsme circulaire : λ_{max} ($\Delta\varepsilon$) : 240 (− 3,2), 300 (+ 3,5); RMN ^1H (δ TMS = 0.10^{-6}) : $N_a - H$: 7,9 (1 H); $C_{21} - H$ de **10** *a* : 4,3 (d, J = 4 Hz); $C_{21} - H$ de **10** *b* : 4,2 (s); CO_2CH_3 de **10** *b* : 3,8 (s, 3 H); CO_2CH_3 de **10** *a* : 3,7 (s, 3 H); $C_{18} - H$: 1 (t mal résolu, 3 H; J = 7 Hz). RMN ^{13}C ($\delta = 0.10^{-6}$ TMS) : C_{15} = 215,6 et 215,5. S.M. (M^+ à *m/e*) : 352, 321 (M-31); 293 (M-59); 229, 214, 180, 167, 152, 151, 138.

C.N.R.S.,
Institut de Chimie
des Substances naturelles,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'échange sodium-calcium sur des films de docosylsulfate de sodium étalés à l'interface liquide-air* (1). Note (*) de **Yolande Hendrikx** et **Daniel Mari**, présentée par M. Georges Champetier.

Calcul du coefficient de sélectivité NK_{Na}^{Ca} à partir de mesures d'adsorption de $^{45}Ca^{2+}$ par des films de docosyl sulfate de sodium étalés à l'interface liquide-air. En première approximation le coefficient de sélectivité est indépendant de la densité superficielle du docosylsulfate de sodium et de la concentrations des ions Ca^{2+} en solution.

The selectivity coefficient NK_{Na}^{Ca} *of* $^{45}Ca^{2+}$ *adsorption in presence of sodium ions has been calculated for the spread films of sodium docosyl sulfate at the liquid-air interface. From the first approximation used in these calculations, the selectivity coefficient does not depend either on the surface density of sodium docosyl sulfate or on the calcium ions concentration in the solution.*

Le docosylsulfate de sodium, $C_{22}SO_4Na$, est dissous dans un mélange : chloroforme, méthanol, cyclohexane (36, 32 et 32 % en volume). Des volumes connus de cette solution sont déposés au moyen d'une microseringue « Agla » à la surface de solutions de concentration en $CaCl_2$ variable et force ionique en Na^+ constante, à savoir, $6{,}6.10^{-3}$ M. Toutes

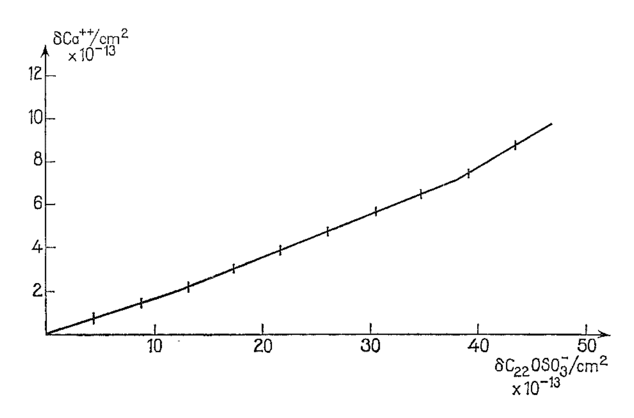


Fig. 1. — Variation de la densité superficielle des ions Ca^{2+} en fonction de la densité superficielle du $C_{22}OSO_3^-$; solution tampon (NaH_2PO_4-NaOH); pH 7,5. $[Na^+] = 6{,}6.10^{-3}$ M; $[Ca^{2+}] = 3{,}28.10^{-5}$ M.

les solutions sont préparées en milieu tampon phosphate (NaH_2PO_4-NaOH), pH 7,5. La température est la température ambiante, soit 22°C.

L'utilisation de $CaCl_2$ marqué au $^{45}Ca^{2+}$ permet selon une technique mise au point au laboratoire (2) de mesurer directement l'adsorption des cations Ca^{2+} par les ions $C_{22}OSO_3^-$.

On a fait varier la concentration du $CaCl_2$ en solution entre $4{,}2.10^{-7}$ et $4{,}15.10^{-4}$ M. Les concentrations sont celles qui correspondent au Ca^{2+} libre, les corrections tenant compte de la complexation du calcium en milieu phosphate ayant été apportées.

L'adsorption des ions Ca^{2+} ($\delta\ Ca^{++}$) a été mesurée en fonction de la densité superficielle des ions $C_{22}OSO_3^-$ ($\delta\ C_{22}OSO_3^-$) pour chaque concentration de $CaCl_2$ utilisée.

A titre d'exemple, la figure 1 représente $\delta\ Ca^{++}$, pour une concentration de $CaCl_2$ égale à $3{,}28.10^{-5}$ M en fonction de $\delta\ C_{22}OSO_3^-$. On dispose de représentations semblables pour les différentes concentrations de $CaCl_2$ utilisées. Un changement de pente apparaît entre 30 et 40.10^{13} $C_{22}OSO_3^-/cm^2$, il correspond à la formation du collapse.

A partir de ces isothermes on peut tracer la variation de $\delta\ Ca^{++}$ en fonction de la concentration du $CaCl_2$ en solution, pour différentes densités des ions $C_{22}OSO_3^-$. Ces isothermes sont représentées dans la figure 2.

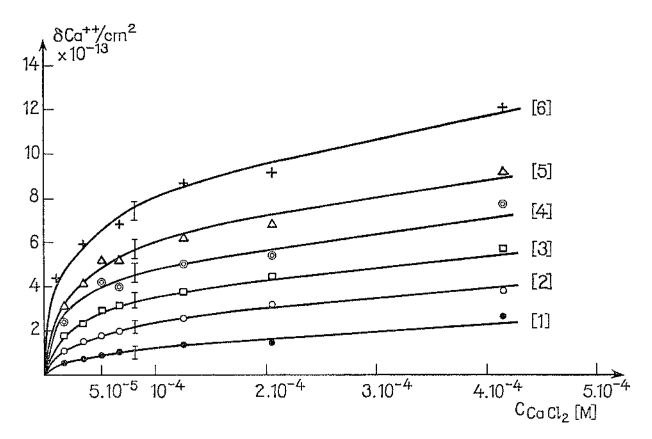


Fig. 2. — Variation de la densité superficielle des ions Ca^{2+} en fonction de la concentration de $CaCl_2$ en solution pour différentes densités superficielles de $C_{22}OSO_3^-$:

(1) ●, $\delta C_{22}OSO_3^- = 4{,}35.10^{13}$ mol/cm²; (2) ⊙, $\delta C_{22}OSO_3^- = 8{,}69.10^{13}$ mol/cm²;
(3) ○, $\delta C_{22}OSO_3^- = 13{,}04.10^{13}$ mol/cm²; (4) △, $\delta C_{22}OSO_3^- = 17{,}38.10^{13}$ mol/cm²;
(5) □, $\delta C_{22}OSO_3^- = 21{,}73.10^{13}$ mol/cm²; (6) +, $\delta C_{22}OSO_3^- = 30{,}42.10^{13}$ mol/cm².

A partir de ces résultats on peut calculer les coefficients de sélectivité NK_{Na}^{Ca} (3) des ions Ca^{2+} par rapport aux ions Na^+, qui correspondent à un processus d'échange pour lequel on peut proposer deux modèles :

(1) $$2\,\overline{Na} + Ca^{2+} \rightleftarrows \overline{Ca} + 2\,Na^+,$$

(2) $$\overline{Na} + Ca^{2+} \rightleftarrows \overline{Ca}^+ + Na^+ \quad (^4),$$

où Na et Ca affectés d'une barre indiquent les concentrations des contre-ions dans la région superficielle.

Des mesures de la variation du potentiel de surface, représentée dans la figure 3, en fonction de $\delta\ C_{22}OSO_3^-$ et de la composition du support ont été effectuées selon une méthode mise au point au laboratoire (5).

La courbe (1) vaut pour un support tampon pH 7,5 $[Na^+] = 6{,}6.10^{-3}$ M, $[Ca^{2+}] = 0$; la courbe (2) vaut pour le même support et une concentration en ions $Ca^{2+} = 4{,}15.10^{-4}$ M. La valeur de ΔV au voisinage du collapse est quasiment identique en absence et en présence de calcium.

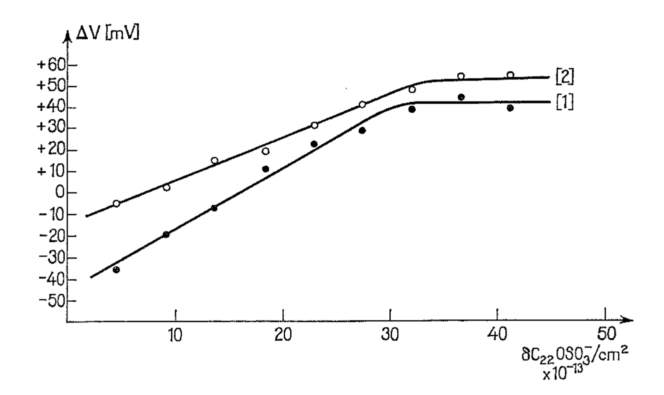


Fig. 3. — Variation du potentiel de surface, ΔV en fonction de la densité superficielle du $C_{22}OSO_3^-$: (1) solution tampon (NaH_2PO_4-NaOH); pH 7,5. $[Na^+] = 6{,}6.10^{-3}$ M; $[Ca^{2+}] = 0$; (2) solution tampon (NaH_2PO_4-NaOH); pH 7,5. $[Na^+] = 6{,}6.10^{-3}$ M; $[Ca^{2+}] = 4{,}15.10^{-4}$ M.

A partir de ces résultats, et selon une étude faite au laboratoire ([4]), on propose que l'échange sodium/calcium s'effectue selon le premier mécanisme.

Nous avons calculé les coefficients de sélectivité correspondants, soit

$$\text{(3)} \qquad NK_{Na}^{Ca} = \frac{\bar{x}_{Ca} \cdot x_{Na}^2}{\bar{x}_{Na}^2 \cdot x_{Ca}},$$

avec x = fraction ionique équivalente.

Les coefficients de sélectivité calculés sont, en première approximation, indépendants de la densité superficielle des ions $C_{22}OSO_3^-$ et de la concentration du $CaCl_2$ en solution jusqu'à $2{,}04.10^{-4}$ M.

On trouve $NK_{Na}^{Ca} = 90$.

Dans ces conditions, NK_{Na}^{Ca} est égal à la constante thermodynamique, K, de la réaction (1) et on peut calculer la variation de l'énergie libre standard ΔG^0 :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K,$$

avec K = 90, on trouve $\Delta G^0 = -2{,}63$ kcal/Mole.

(*) Séance du 4 avril 1977.

([1]) Ce travail a pu être réalisé grâce au contrat d'Action Concertée, n° 75.7.1434 de la D.G.R.S.T.

([2]) M. de Heaulme, Y. Hendrikx, A. Luzzati et L. Ter-Minassian-Saraga, *J. Chim. Phys.*, 64, n° 9, 1967, p. 1363.

([3]) F. Helfferich, *Ion Exchange*, McGraw-Hill Company, New York, 1962, p. 154.

([4]) L. Ter-Minassian-Saraga et C. Thomas, *J. of Coll. and Interf. Sc.*, 48, n° 1, 1974, p. 42.

([5]) M. Plaisance et L. Ter-Minassian-Saraga, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1269.

Laboratoire de Physicochimie des Surfaces et Membranes,
Faculté de Médecine,
45, *rue des Saints-Pères,*
75006 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'existence de deux phases cristallines métastables du cyclohexane à la pression atmosphérique.* Note (*) de **Jean-Pierre Dumas,** présentée par M. Jean Wyart.

Expérimentant sur du cyclohexane pris sous des volumes de l'ordre du micron-cube, il est possible de détecter l'apparition de deux phases cristallines métastables s'ajoutant aux deux phases cristallines stables déjà connues. On donne les températures des différentes transformations possibles entre les cinq phases liquide et cristallines ainsi que les enthalpies molaires correspondantes.

The study of cyclohexane with volumes about a few cubic-micron provides evidence for two metastable crystalline phases beyond the two stable crystalline phases known in the literature. The temperatures of the transformations between these phases and the corresponding molar enthalpies are given.

Il est connu que le cyclohexane présente à la pression atmosphérique deux variétés cristallines stables. La première fond à 6,5°C et la température d'équilibre de ces deux phases est −87°C. L'étude de la métastabilité de ce corps nous a permis d'étudier au refroidisse-

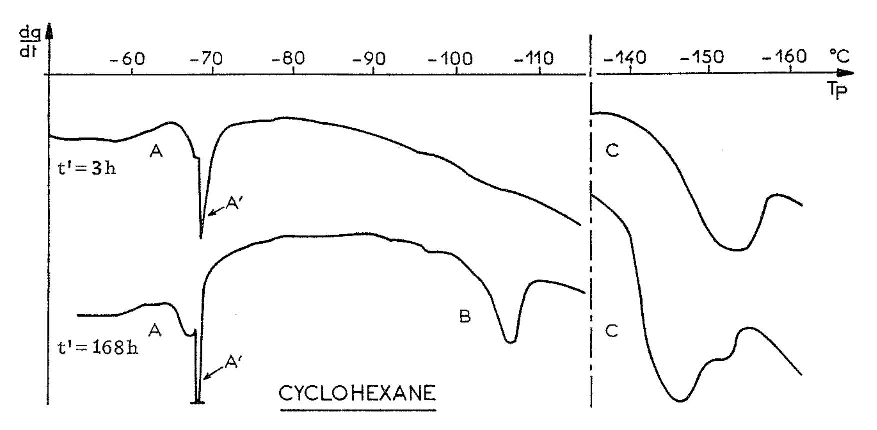


Fig. 1. — Thermogrammes obtenus au cours de refroidissements d'émulsions de cyclohexane.

ment des transformations liquide ⟶ cristal mais aussi cristal ⟶ cristal. Le paramètre principal influant sur la métastabilité étant le volume, nous avons expérimenté sur différents volumes, à savoir des volumes de l'ordre du millimètre cube et des volumes de l'ordre du micron-cube, ces derniers étant obtenus en dispersant le liquide dans un support émulsionnant convenable (mélange de glycérol, sorbitol et laurylsulfate de sodium).

Nous constatons comme pour d'autres émulsions utilisant le même support émulsionnant ([1]) que les émulsions de cyclohexane ne sont pas très stables puisque si on conserve l'émulsion à température ambiante pendant une durée t' le diamètre des gouttes augmente passant d'une valeur $< 1\ \mu$ pour $t' = 0{,}5$ h à une valeur de l'ordre de $2\ \mu$ pour $t' \approx 90$ h et se stabilise ensuite à cette valeur. Nous noterons de grandes conséquences de ce fait.

Technique expérimentale. — Pour détecter le changement d'état, nous avons mesuré la quantité de chaleur qui l'accompagne par Analyse Enthalpique Différentielle, comme il a déjà été décrit [([1]), ([7])]. Cela a permis de déterminer au cours du refroidissement

d'une émulsion ([2]), l'intervalle de température $[T_0, T_e]$ dans lequel ont lieu les transformations des gouttes et la température plus probable des changements d'état T^* et, au cours du réchauffement [([3]), ([4])], les températures d'équilibre entre phases (fusion ou transformation allotropique) ainsi que les quantités de chaleur totales absorbées (proportionnelles aux aires des signaux correctement délimités ([4]).

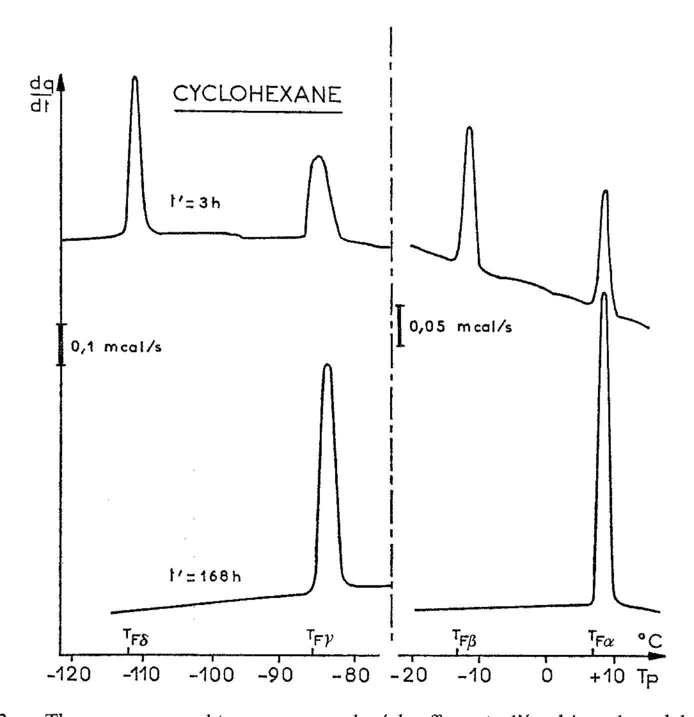


Fig. 2 — Thermogrammes obtenus au cours de réchauffements d'émulsions de cyclohexane.

RÉSULTATS. — *Volumes de l'ordre du millimètre cube* (*volume de la cellule de mesure*). — Au cours du refroidissement nous obtenons deux signaux dont l'un vers 5,5°C et l'autre vers −89°C, et au cours du réchauffement deux signaux aussi, l'un à $T_{F\gamma} = -87$°C et l'autre à $T_{F\alpha} = 6,5$°C. On met en évidence deux phases cristallines du cyclohexane que nous noterons cyclohexane α et cyclohexane γ. Nous pouvons identifier ces signaux comme traduisant les transformations liquide → cyclohexane α (retard de 1°C) et cyclohexane α → cyclohexane γ (retard de 2°C) au refroidissement et les transformations inverses au réchauffement. Avec ces volumes, on retrouve donc les phases stables connues dans la littérature [*voir* par exemple ([5])].

Volumes de l'ordre du micron-cube (*émulsions*). — Nous avons étudié une émulsion conservée à température ambiante à différentes durées *t'*. Nous donnons les thermogrammes obtenus au cours d'un refroidissement poursuivi jusqu'à −162°C sur la figure 1 ($t' = 3$ et $t' = 168$ h).

On constate l'existence de deux ou trois pics A, B et C [le pic A' qui se superpose au pic A correspond à la fracture du support émulsionnant qui a vitrifié ([4])].

Les thermogrammes obtenus au réchauffement à partir de $-162°C$ (*fig.* 2), donnent quatre ou deux pics dont la forme indique des transformations à des températures fixes $T_{F\alpha}$, $T_{F\beta}$, $T_{F\gamma}$ et $T_{F\delta}$ ($T_{F\alpha}$ et $T_{F\gamma}$ sont les mêmes que celles obtenues avec des volumes de l'ordre du millimètre cube).

On est conduit à penser que nous avons mis en évidence quatre phases cristallines du cyclohexane en plus de la phase liquide, nous noterons ces phases cyclohexane α, β, γ et δ les cyclohexanes α et γ étant ceux obtenus en plus gros volume et stables et les cyclohexanes β et δ étant des cristaux métastables qui n'existent que si les gouttes sont encore petites ($t' \leqq 90$ h). Afin de déterminer les transformations entre ces phases, nous avons refroidi ou réchauffé jusqu'à certaines températures situées entre les signaux puis nous avons analysé les thermogrammes obtenus au cours du réchauffement ou du refroidissement suivant (4).

Tableau I

t'	Signal	T_0 (°C)	T_e (°C)	T*	Nature de la transformation
3 h	A	– 65,0	– 72,0	– 68,5	liq → β
	C	–139,0	–158,0	–150,0	β → δ puis δ → γ (1 partie)
168 h	Non visible sur le thermogramme	≈ – 40	– 70	– 64	liq → α
	A	– 65,0	– 70,0	– 65,9	liq → β
	B	–100,0	–108,0	–105,5	α → γ
	C	–138,0	–155,0	–145,0	β → δ → γ

Nous donnons dans le tableau 1 les températures T_0, T_e et T* observées au refroidissement pour les différentes transformations dont nous précisons la nature.

Tableau II

Température de transformation (°C)	Nature de la transformation	Chaleur molaire de transformation (kcal/mole)
$T_{F\delta} = -112,8 \pm 0,4$	δ → β	1,00 ± 0,07
$T_{F\gamma} = -86,8 \pm 0,4$	γ → α	1,61 ± 0,03
$T_{F\beta} = -13,4 \pm 0,4$	β → liq	0,52 ± 0,03
$T_{F\alpha} = 6,8 \pm 0,4$	α → liq	0,639 8 (6)

On note comme pour d'autres corps [(1), (7)] l'élévation de T* avec t' qui peut s'expliquer par le grossissement des gouttes (4).

Pour $t' = 3$ h, dans l'intervalle de température du signal C, on peut montrer expérimentalement (4) que le cyclohexane β, qui est un cristal, se comporte comme certains liquides (chloroforme, 1.2 dichlorobenzène, *o*-xylène) [(4), (7)] qui, à la cristallisation, se transforment en cristal métastable mais dont certains échantillons se transforment peu de temps après en cristal stable. Ainsi on peut penser (4) que se produit dans toutes les gouttes la transformation cyclohexane β → cyclohexane δ puis pour certaines gouttes la transformation cyclohexane δ métastable → cyclohexane γ stable. Lorsque les gouttes sont suffisamment grandes ($t' = 168$ h) cette dernière transformation pourrait concerner toutes les gouttes.

La probabilité de la transformation liquide → cyclohexane α, nulle à $t' = 3$ h, augmente avec t'. Toutefois les transformations s'échelonnant sur un large intervalle de température ne sont pas visibles directement sur le thermogramme. Nous avons détecté et analysé cette transformation par une méthode décrite par ailleurs ([2]). Cette transformation a aussi été détectée dans cet intervalle de température par des chercheurs utilisant des brouillards de cyclohexane ([8]).

Notons que le retard à la transformation entre les phases stables α et γ au refroidissement est plus important avec ces petits volumes (18,7°C).

Dans le tableau II nous donnons les différentes températures de transformations obtenues au réchauffement ainsi que les enthalpies molaires de transformation correspondantes. Celles-ci ont été déterminées par une méthode déjà décrite [([4]), ([7])] qui consiste à faire varier les aires des signaux à $T_{F\alpha}$, $T_{F\beta}$, $T_{F\gamma}$ et $T_{F\delta}$ les unes par rapport aux autres, ce qui permet d'atteindre les rapports des enthalpies molaires entre elles (la fusion du cyclohexane α a servi de référence ([6])).

(*) Séance du 28 mars 1977.

([1]) J.-P. Dumas, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 257.
([2]) J.-P. Dumas, D. Clausse et F. Broto, *Thermochimica Acta*, 13, 1975, p. 261.
([3]) A. P. Gray, *Analytical Calorimetry*, Plenum Press, New York, I, 1968, p. 209.
([4]) J.-P. Dumas, *Thèse Doctorat d'État*, 1976.
([5]) R. Kahn, R. Fourme, D. André et M. Renaud, *Acta Cryst.*, Sect. B, 29, n° 1, 1973, 131-138.
([6]) A. Weissberger, E. S. Proskauer, J. A. Riddick et E. E. Toops, *Organic Solvents*, Interscience Publ. Inc., New York, 1955.
([7]) J.-P. Dumas, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 549.
([8]) D. G. Thomas, L. A. K. Staveley, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4569.

Université de Pau
et des Pays de l'Adour,
Institut Universitaire
de Recherche scientifique,
Laboratoire de Thermodynamique,
avenue Philippon,
B.P. n° 523 « Pau-Université »,
64010 *Pau.*

CATALYSE. — *Hydrogénolyse de l'éthane sur catalyseurs* Ni-Cu *supportés sur silice.* Note (*) de **Jean-Alain Dalmon**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'hydrogénolyse de C_2H_6 a été étudiée sur une série d'alliages homogènes Ni-Cu supportés sur silice. La décroissance de l'activité hydrogénolysante lorsque la teneur en cuivre croît semble être liée à la probabilité d'existence d'ensembles de 12 atomes de nickel adjacents, probabilité qui décroît lorsque l'effet de dilution du cuivre augmente. Cette hypothèse est en bon accord avec celles avancées à partir d'autres expériences.

C_2H_6 *hydrogenolysis was studied on homogeneous* Ni-Cu *alloys supported on silica. The decrease of the activity upon alloying nickel with copper was correlated with the existence of ensembles of* 12 *adjacent nickel atoms on the surface; this hypothesis is in good agreement with results of other studies.*

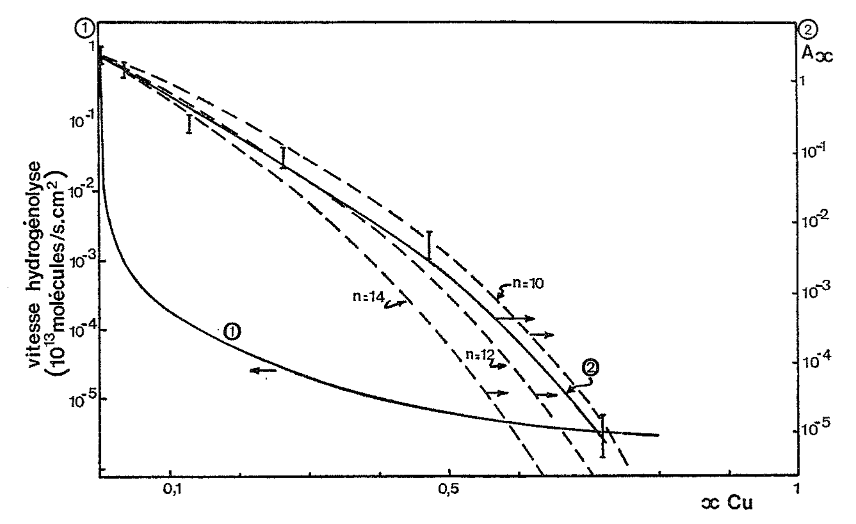
L'adjonction de cuivre aux catalyseurs de nickel diminue fortement leur pouvoir hydrogénolysant [(1)-(5)]. En particulier, dans le cas de poudres non supportées, Sinfelt (3) a rapporté une décroissance extrêmement rapide de l'activité hydrogénolysante vis-à-vis de l'éthane dès les faibles teneurs en cuivre. Différentes interprétations peuvent être avancées pour expliquer ce comportement particulier : 1° le remplissage, lors de l'alliage avec le cuivre, de la bande « *d* » du nickel entraînerait une décroissance de la chaleur d'adsorption des hydrocarbures sur ce métal et de ce fait de l'activité hydrogénolysante (3); 2° l'hydrogénolyse se produirait essentiellement sur des atomes de nickel en position cristallographique particulière (arêtes, pointes, etc.) (6); si le cuivre de l'alliage occupe préférentiellement ces positions, il y aura baisse de l'activité; 3° au cours de la réaction, l'hydrocarbure serait lié à plusieurs atomes de nickel de la surface, la dilution du nickel par le cuivre diminuant le nombre de ces sites hydrogénolysants (3).

TABLEAU

Pourcentage (en poids) de cuivre dans les alliages	Domaine de température (°C) étudié	E_a (kcal.mole^{-1})
0	200-250	39 ± 2
3,3	200-250	40 ± 2
12,6	210-280	39 ± 2
26	230-310	41 ± 2
48	250-330	40 ± 2
72	320-400	44 ± 5
100	–	Pas d'activité

Dans la présente Note nous exposons quelques résultats obtenus dans l'étude de l'hydrogénolyse de C_2H_6 sur des catalyseurs Ni-Cu supportés sur silice dont la préparation ainsi que l'étude magnétique ont déjà été décrites (7). Rappelons que les températures de réduction utilisées, entre 670 et 1 000°C, permettent d'obtenir des alliages homogènes sous forme de grains de diamètre compris entre 7 et 14 nm suivant la température de réduction, et dispersés sur une silice de type « Aérosil » (teneur en métal environ 15 p. cent en poids). L'étude magnétique de la chimisorption de l'hydrogène et de l'oxygène a montré que la composition superficielle est voisine de la composition massique [(7), (8)].

La réaction d'hydrogénolyse de C_2H_6 a été étudiée en réacteur dynamique différentiel à des températures variant entre 200 et 400°C suivant la teneur en cuivre (tableau); le mélange réactif, dilué dans l'hélium, a un débit de 9 l par heure avec un rapport H_2/C_2H_6 voisin de 6 et une pression partielle de H_2 voisine de 100 Torr. La masse de métal est de l'ordre de 10 mg. Les énergies apparentes d'activation (E_a) calculées à partir des résultats expérimentaux ne semblent pas varier avec la teneur en cuivre (tableau). Les résultats



Hydrogénolyse de C_2H_6 : activité à 230°C, en 10^{13} molécules/s.cm^2 en fonction de la teneur x en cuivre des catalyseurs Ni-Cu; courbe 1 : poudres non supportée [Sinfelt ([3])]; courbe 2 : nos résultats (Ni-Cu/SiO_2); courbes en pointillé : A_x pour différentes valeurs de n.

des mesures cinétiques (activité spécifique à 230°C) sont indiqués sur la figure, où il est possible de les comparer à ceux rapportés par Sinfelt ([3]) dans son étude sur les poudres non supportées; l'écart important observés aux faibles teneurs en cuivre (jusqu'à 3 ordres de grandeur) milite en faveur de l'homogénéité des alliages supportés, la décroissance extrêmement rapide constatée dans le cas des poudres non supportées provenant très vraisemblablement de l'enrichissement en cuivre de la surface des catalyseurs. Ce phénomène d'enrichissement a été observé dans le cas des catalyseurs Ni-Cu aussi bien sur les poudres non supportées ([3]) que sur les films ([9]).

Dans le cas des catalyseurs Ni-Cu supportés, appelons A_x l'activité spécifique d'un alliage à teneur x en cuivre ($0 \leqq x \leqq 1$); la décroissance d'activité observée quand x augmente peut être représentée par une loi simple du type

$$A_x = A_0 (1-x)^n,$$

avec $n = 12 \pm 2$ (*fig.*), A_0 étant l'activité du catalyseur Ni/SiO_2. Dans le cas d'une répartition statistique, $(1-x)^n$ représente la probabilité de trouver un ensemble de n atomes de nickel adjacents. Nos résultats semblent montrer que l'activité hydrogénolysante pour C_2H_6 est liée à l'existence d'ensembles constitués par 12 atomes de nickel contigus, l'invariance de l'énergie apparente d'activation avec la teneur en cuivre suggérant d'autre part le même mécanisme réactionnel sur le nickel et ses alliages.

Cette hypothèse, liant l'activité à l'existence d'ensembles de 12 atomes de nickel adjacents, est en bon accord avec les résultats obtenus lors de l'étude de l'adsorption de C_2H_6 sur ces catalyseurs ([10]). Nous avions alors formulé l'hypothèse que l'intermédiaire réactionnel dans la réaction d'hydrogénolyse de l'éthane pourrait être la forme complètement craquée correspondant à une espèce liée à 12 atomes de nickel superficiels par molécule d'hydrocarbure :

```
       C        H
   2 / | \  +6  |
   Ni Ni Ni     Ni
```

Elle est également en bon accord avec la valeur avancée par Martin ([11]) à partir de calculs basés sur les taux de recouvrement de l'hydrogène dans les conditions de la réaction, l'hydrogène adsorbé jouant un rôle de diluant très voisin de celui du cuivre ([10]).

En conclusion, la décroissance de l'activité hydrogénolysante du nickel lorsqu'il est allié au cuivre peut s'interpréter par de simples effets de dilution de la phase active (Ni) dans une matrice inerte (Cu), ceci à cause de l'« exigence géométrique » de l'intermédiaire réactionnel proposé, correspondant à 12 atomes de nickel voisins. Ces effets de dilution jouent probablement un rôle important dans les sélectivités des réactions catalysées par les alliages.

Le service de tests catalytiques automatisés de l'Institut de Recherches sur la Catalyse a apporté sa précieuse collaboration.

(*) Séance du 28 mars 1977.

(1) W. G. Reman, A. H. Ali et G. C. A. Shuit, *J. Catalysis*, 20 1971, p. 374.
(2) V. Ponec et W. M. H. Sachtler, *J. Catalysis*, 24, 1972, p. 250.
(3) J. H. Sinfelt, J. L. Carter D. J. C. Yates, *J. Catalysis*, 24, 1972, p. 283.
(4) T. A. Spooner et J. K. A. Clarke, *Ber. der Bunsen-Gesell.*, 76, 1972, p. 1187.
(5) V. Ponec et W. M. H. Sachtler, *Fifth International Congress on Catalysis*, article 43, 1972, p. 645.
(6) M. Ledoux, *Thèse*, Strasbourg, 1977.
(7) J. A. Dalmon, G. A. Martin et B. Imelik, *Proc. 2nd Internat. Conf. on Solid Surfaces*, 1974 (*Jap. J. Appl. Phys.*, Suppl. 2, pt 2, 1974, p. 261).
(8) J. A. Dalmon, G. A. Martin et B. Imelik, *Surface Science*, 41, 1974, p. 587.
(9) P. E. C. Franken et V. Ponec, *J. Catalysis*, 42, 1976, p. 398.
(10) J. A. Dalmon, J. P. Candy et G. A. Martin, *Sixth International Congress on Catalysis*, Londres, 1976, article B 30.
(11) G. A. Martin, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 479.

Institut de Recherches sur la Catalyse,
79, boulevard du 11-*Novembre*-1918,
69626 *Villeurbanne Cedex.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Échangeur d'ions sulfonique : réaction d'échange avec un ion compensateur divalent.* Note (*) de **Michel Bennasar** et **Bernard Auclair**, présentée par M. Georges Champetier.

L'association des ions divalents Ba^{2+} et Ca^{2+} avec un échangeur d'ions sulfonique fortement dissocié est étudiée.

Pour chaque degré de liberté possible de l'ion compensateur, une relation liant le pH de la solution d'équilibrage à la masse de l'échangeur est établie. Les résultats expérimentaux montrent que les ions baryum et calcium se trouvent sous forme complexée avec les groupes sulfoniques de l'échangeur.

The association of divalent ions Ba^{2+} *and* Ca^{2+} *with a strongly dissociated sulfonic ion exchanger is studied. For every possible degree of freedom of compensating-ion, a relationship between the pH of equilibrating solution and the mass of exchanger is determined.*

The experimental results show that baryum and calcium ions are found under complex form with sulfonic groups of the exchanger.

Le mode d'association d'un cation divalent avec les groupes fonctionnels fortement dissociés d'un échangeur d'ions sulfonique est encore souvent discuté. Certains auteurs [(1)-(2)] pensent néanmoins que les liaisons anions fixes-cations compensateurs dans des échangeurs de ce type ne sont pas entièrement dissociées. Dans ce travail nous nous proposons d'étudier la nature des liaisons entre l'ion Ba^{2+} ou l'ion Ca^{2+} et les groupes sulfoniques de l'échangeur.

ÉTUDE DE LA RÉACTION D'ÉCHANGE. — Les expressions des paramètres caractérisant l'échangeur et la solution d'équilibrage ainsi que leur détermination ont été indiquées dans un article précédent (3). Les significations des symboles utilisés dans l'étude des réactions d'échange et des constantes en découlant sont exposées dans le même travail.

Un échantillon d'échangeur sulfonique conditionné sous forme acide est introduit dans une solution d'électrolyte divalent $2\,A^-, M^{2+}$.

Il se produit la réaction d'échange suivante :

$$2\overline{H^+}+M^{2+} \leftrightarrows 2\,H^+ + \overline{M^{2+}},$$

à laquelle correspond le coefficient de sélectivité

$$K_S = \left(\frac{|H^+|}{|\overline{H^+}|}\right)^2 \cdot \frac{|\overline{M^{2+}}|}{|M^{2+}|}.$$

Les ions compensateurs $\overline{M^{2+}}$ contenus dans l'échangeur à l'équilibre se répartissent de façon homogène sous l'effet des gradients de concentration et des forces de répulsion électrostatique. Ils peuvent être sous forme libre ou complexée avec les groupes fonctionnels. Dans ce dernier cas, les acidités mises en jeu par l'introduction d'un ion compensateur divalent sont nécessairement proches l'une de l'autre pour que ce cation puisse être complexé. Cette proximité peut être réalisée de façon différente selon la répartition des sites fonctionnels dans l'échangeur. Les mécanismes suivants peuvent être envisagés comme l'ont montré Guillou et coll. (4).

Groupes fonctionnels se comportant comme des monoacides. — Les sites fonctionnels appartiennent à des chaînes macromoléculaires différentes ou bien sur une même chaîne ils sont séparés par un nombre élevé d'atomes. Dans tous les cas les acidités sont suffisamment éloignées les unes des autres pour intervenir de façon indépendante bien qu'avec des forces pratiquement identiques ne dépendant que de l'environnement dans l'échangeur.

Du point de vue réactionnel, les groupes fonctionnels se comportent donc comme des monoacides et la constante apparente de complexation s'écrit :

$$K_C = \frac{|\overline{R_2 M}|}{|\overline{R^-}|^2 . |\overline{M^{2+}}|}.$$

Ce mécanisme intervient essentiellement dans les échangeurs présentant une grande homogénéité de structure. Ce qui est le cas lorsque les chaînes macromoléculaires sont proches les unes des autres et les groupes fonctionnels qu'elles portent uniformément répartis.

Groupes fonctionnels se comportant comme des diacides. — Les deux acidités réagissant avec l'ion compensateur divalent sont voisines sur une même chaîne. Leur proximité suffisante les rend dépendante l'une de l'autre lors de la réaction. Les sites fonctionnels se comportent donc comme des diacides et la constante apparente de complexation s'écrit alors :

$$K_C = \frac{|\overline{RM}|}{|\overline{R^{2-}}| . |\overline{M^{2+}}|}.$$

Ce mécanisme est d'autant plus fréquent que la structure de l'échangeur n'est pas parfaitement homogène. C'est le cas lorsque les groupes fonctionnels ne sont pas uniformément répartis sur des chaînes macromoléculaires éloignées les unes des autres.

Groupes fonctionnels se comportant comme un mélange de monoacides et diacides. — Les sites provenant de la réaction d'un ion compensateur avec les acidités de l'échangeur sont indépendants. Les groupes fonctionnels peuvent intervenir suivant les cas comme des monoacides ou des diacides et l'échangeur se comporte globalement comme un mélange des deux. La constante apparente de complexation ne peut pas être exprimée de façon simple, mais sa valeur est comprise entre celles des cas extrêmes précédents.

Lors de la mise en équation ultérieure seuls seront envisagés les deux premiers mécanismes.

Mise en équation de la réaction d'échange. — La méthode utilisée est analogue à celle décrite par Guillou et coll. [(4), (5)] pour des échangeurs d'ions carboxyliques.

L'ion compensateur est libre : la réaction d'échange est caractérisée par le coefficient de sélectivité dont les termes peuvent être exprimés en fonction des grandeurs mesurables. Soit

$$|\overline{M^{2+}}| = \frac{|H^+|.m}{2.\overline{m}}, \qquad |M^{2+}| = M_0 - \frac{|H^+|}{2}, \qquad |\overline{H^+}| = \frac{C_E . m_E}{\overline{m}} - \frac{|H^+|.m}{\overline{m}}.$$

L'utilisation des notations adoptées dans un précédent travail (3), conduit à l'expression

$$\text{(1)} \qquad pH = C_1 - \frac{1}{3}\log\left[M_0^* . (|\overline{X}|^*)^2 . \frac{\overline{m}}{m}\right].$$

L'ion compensateur est complexé : les relations caractérisant les réactions d'échange sont obtenues par combinaison du coefficient de sélectivité et de la constante apparente de complexation correspondante.

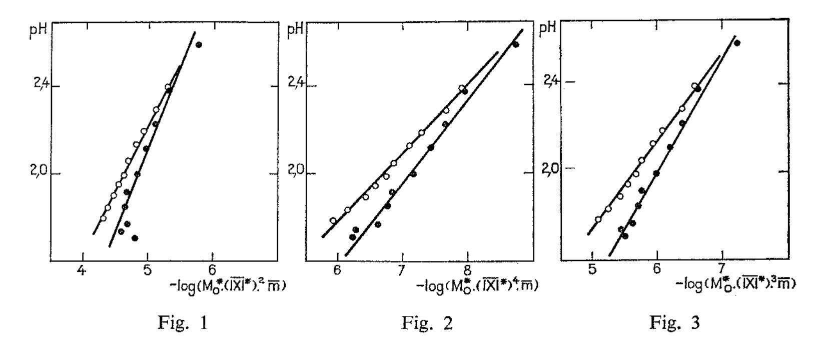


Fig. 1 Fig. 2 Fig. 3

Fig. 1. — Vérification de la relation 1. ● Ion compensateur Ba^{2+} ; ○ Ion compensateur Ca^{2+}.
Fig. 2. — Vérification de la relation 2. ● Ion compensateur Ba^{2+} ; ○ Ion compensateur Ca^{2+}.
Fig. 3. — Vérification de la relation 3. ● Ion compensateur Ba^{2+} ; ○ Ion compensateur Ca^{2+}.

Groupes fonctionnels constituant des monoacides

$$K_S.K_C = \frac{|H^+|^2.|\overline{R_2M}|}{|\overline{H^+}|^2.|\overline{R^-}|^2.|M^{2+}|} \quad \text{avec} \quad |\overline{R_2M}| = \frac{|H^+|.m}{2.\bar{m}}, \quad |\overline{R^-}| = |\overline{H^+}|.$$

Il vient

$$(2) \qquad pH = C_2 - \frac{1}{3}\log\left[M_0^*.(|\bar{X}|^*)^4.\frac{\bar{m}}{m}\right].$$

Groupes fonctionnels constituant des diacides

$$K_S.K_C = \frac{|H^+|^2.|\overline{RM}|}{|\overline{H^+}|^2.|\overline{R^{2-}}|.|M^{2+}|} \quad \text{avec} \quad |\overline{R^{2-}}| = \frac{|\overline{H^+}|}{2}.$$

Il vient

$$(3) \qquad pH = C_3 - \frac{1}{3}\log\left[M_0^*.(|\bar{X}|^*)^3.\frac{\bar{m}}{m}\right].$$

La validité des relations obtenues suppose le respect d'un certain nombre de conditions concernant l'importance de l'effet Donnan, les variations de gonflement de l'échangeur et de force ionique dans l'échangeur et la solution. La méthode expérimentale utilisée, ainsi que des calculs analogues à ceux entrepris pour les ions compensateurs monovalents ([3]), montrent que les conditions sont effectivement remplies et les équations applicables.

Résultats expérimentaux. — Les vérifications expérimentales de ces relations ont été réalisées selon une méthode analogue à celle décrite pour les ions monovalents et sur le même type d'échangeur sulfonique ([3]).

Les solutions d'équilibrage utilisées sont du chlorure de baryum et du nitrate de calcium en concentration 10^{-2} molaire.

Les résultats expérimentaux obtenus pour les équations (1), (2) et (3) sont représentés sur les figures 1, 2 et 3.

Les pentes des droites obtenues sont comparées dans un tableau à celles correspondant aux équations théoriques.

TABLEAU

Comparaison des pentes expérimentales et théoriques

	Équation 1		Équation 2		Équation 3	
	Pente théorique	Pente expérimentale	Pente théorique	Pente expérimentale	Pente théorique	Pente expérimentale
Ba^{2+}	1/3	0,73	1/3	0,37	1/3	0,53
Ca^{2+}	1/3	0,61	1/3	0,32	1/3	0,40

CONCLUSIONS. — Dans le domaine expérimental étudié les relations d'échanges établies sont applicables. La comparaison des pentes expérimentales et théoriques montre que pour l'échangeur étudié les ions baryum et calcium sont complexés par des groupes fonctionnels se comportant comme des monoacides. Ce résultat est en faveur d'une structure homogène pour l'échangeur considéré.

Dans un prochain travail nous essaierons d'appliquer cette même méthode d'analyse à l'étude de la nature de l'association d'un ion compensateur trivalent avec les sites fonctionnels d'un échangeur sulfonique.

(*) Séance du 28 février 1977.

(1) N. W. ROSENBERG, J. H. B. GEORGE et W. D. POTTER, *J. Electrochem. Soc.*, 104, n° 2, 1957, p. 111.
(2) E. SELEGNY et Y. PRIGENT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3609.
(3) M. BENNASAR et B. AUCLAIR, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 775.
(4) B. AUCLAIR, B. CHAPPEY et M. GUILLOU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, p. 825, 1975, p. 1911.
(5) B. AUCLAIR, A. KERGREIS et M. GUILLOU, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 401.

Laboratoire de Génie chimique
de l'Université de Dakar,
I.U.T.,
B.P. n° 5085,
Dakar-Fann,
Sénégal.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de la séparation de mélanges binaires 1.3-butadiène-isobutène par diffusion à travers des membranes permsélectives en copolymère butadiène acrylonitrile : influence de la nature du matériau membranaire.* Note (*) de **Jean-Pierre Brun**, **Francis Vasse** et **Michel Guillou**, présentée par M. Georges Champetier.

Les grandeurs caractéristiques relatives à la séparation du binaire 1.3-butadiène-isobutène par membranes copolymères butadiène-acrylonitrile sont étudiées en fonction de la nature du matériau membranaire. Un accroissement du taux d'acrylonitrile provoque une nette diminution du flux de perméat. La sélectivité apparaît étroitement liée à la présence d'acrylonitrile au sein du matériau, atteignant une valeur maximale pour une proportion d'acrylonitrile de 38 % en poids, accusant ensuite une régression pour des proportions supérieures. Une augmentation du taux de réticulation conduit par ailleurs à une amélioration de la sélectivité.

The effect of the constitution of nitrile butadiene rubber films on separation of binary mixtures of 1,3-butadiene and isobutene has been studied. An increase of the acrylonitrile proportion in the rubber is detrimental to the flux. The selectivity is dependent on the presence of acrylonitrile, in accordance with the acrylonitrile proportion, up to a value of 38 %. *An increase of the reticulation leads to a better selectivity.*

INTRODUCTION. — Dans le cadre de l'étude concernant les possibilités d'une transposition au plan membranaire de certaines opérations d'extraction liquide-liquide et de distillation extractive, a été émise l'hypothèse qu'il fallait utiliser une phase membranaire possédant, chimiquement liés au substrat macromoléculaire, les groupes spécifiques du solvant d'extraction. Notre choix s'est porté vers la séparation du mélange 1.3-butadiène-isobutène à l'aide de membranes en copolymères 1.3-butadiène-acrylonitrile, les groupes fonctionnels nitrile pouvant *a priori* jouer au sein du réseau macromoléculaire un rôle complexant analogue à celui qu'ils jouent dans le solvant utilisé pour la distillation extractive du 1.3-butadiène selon le procédé Shell : l'acétonitrile.

Nous avons étudié l'influence simultanée du taux d'acrylonitrile sur le flux et la sélectivité d'une membrane vis-à-vis du mélange butadiène-isobutène. La comparaison des résultats issus de deux membranes différemment réticulées donne par ailleurs une idée de l'influence du taux de réticulation sur le flux et la sélectivité.

APPAREILLAGE. — Le dispositif expérimental se compose d'une cellule de diffusion thermorégulée dérivant de celle de Binning ([1]). Les flux de perméat et de rejet sont mesurés par volumétrie sur les vapeurs condensées à basse température. La charge et le perméat sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les membranes sont élaborées à l'Institut français du Caoutchouc, par moulage sous presse à partir d'un élastomère contenant 100 g de 1.3-butadiène et x grammes d'acrylonitrile que nous appellerons CBN x. La réticulation a lieu au cours du moulage grâce à l'incorporation préalable de 0,3 à 4 % généralement 2 % — de peroxyde de dicumyle. Les expériences ont été effectuées sous une pression de perméat de 80 mm de mercure.

INFLUENCE DU TAUX D'ACRYLONITRILE SUR LE FLUX DE PERMÉAT. — De nombreux auteurs [([2]) à ([5])] parmi lesquels Barrer, ont mis en évidence l'influence sur le flux de diffusion de l'encombrement stérique des ramifications situées sur les chaînes macromoléculaires

ces groupes, en modifiant la fréquence et l'amplitude d'oscillation des chaînes (6), entravent la progression des espèces diffusantes. Étant donné l'importance du groupe nitrile, on doit donc s'attendre à ce qu'il influe fortement sur la diffusion.

Les figures suivantes illustrent l'influence du taux d'acrylonitrile sur les flux de perméation gazeuse (*fig.* 1) et de pervaporation (*fig.* 2).

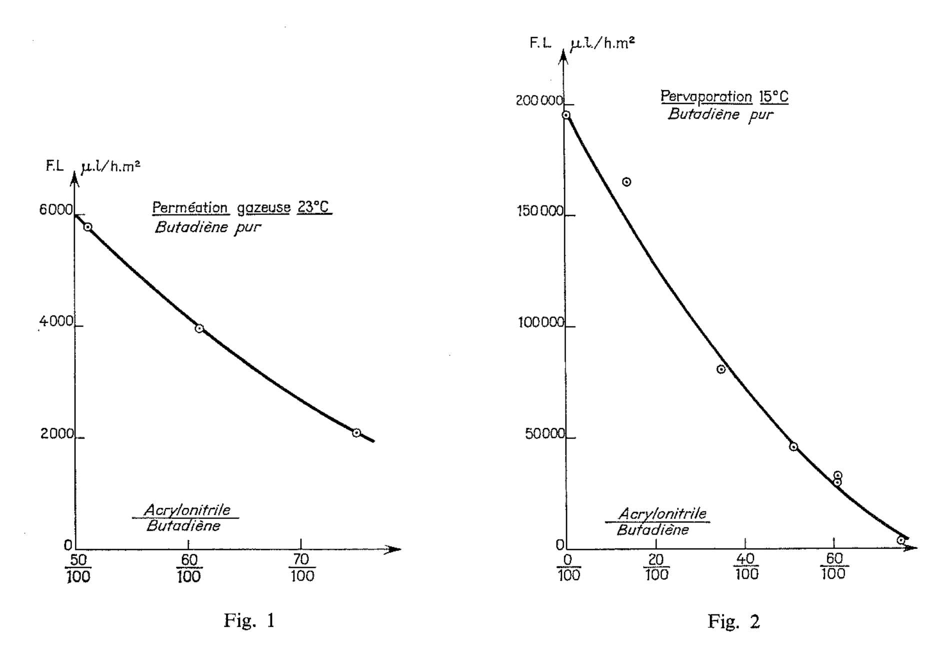


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Évolution du flux de perméation gazeuse ($\mu \times l/h.m^2$) à 23°C et sous une pression amont de 2,05 bars, en fonction de la teneur de la membrane en acrylonitrile.

Fig. 2. — Évolution du flux de pervaporation ($\mu \times l/h.m^2$) à 15°C, en fonction de la teneur de la membrane en acrylonitrile.

Ces résultats sont fournis à titre indicatif. Une étude précise nécessiterait que l'on compare des polymères présentant dans l'espèce diffusante des taux de gonflement identiques, ce qui n'est pas absolument le cas, la présence d'acrylonitrile provoquant une sur-réticulation du matériau.

Toutefois les résultats issus de membranes ne différant que par la proportion d'agent rétifiant introduit au départ (2 % pour CBN 61 A, 0,3 % pour CBN 61 B) suggèrent que ce paramètre n'est pas déterminant pour le flux, dans la limite des proportions indiquées.

Influence du taux d'acrylonitrile et du taux de réticulation sur la sélectivité. — L'existence d'une interaction chimique particulièrement forte entre les diènes conjugués et le groupe nitrile suggère que la proportion de ces derniers n'est pas sans exercer une influence sur la sélectivité du polymère vis-à-vis du mélange butadiène-isobutène.

La figure 3 montre que la sélectivité est essentiellement due à la présence d'acrylonitrile dans le polymère, le polybutadiène étant dépourvu de tout pouvoir de séparation. La sélectivité des copolymères croît en fonction du taux d'acrylonitrile jusqu'à une valeur de ce dernier voisine de 60/100. Une régression est ensuite observée pour des taux supérieurs.

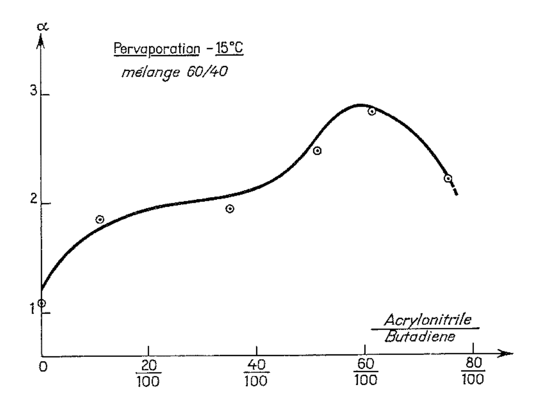


Fig. 3. — Évolution de la sélectivité en fonction du taux d'acrylonitrile dans le copolymère.

En outre contrairement au flux, la sélectivité est fortement tributaire de la proportion d'agent réticulant — peroxyde de dicumyle — introduite au départ, passant de 2,84 pour un vulcanisat à 2 % de peroxyde à 3,53 pour un vulcanisat à 4 %.

(*) Séance du 28 mars 1977.

(1) R. C. BINNING, R. J. LEE, J. F. JENNINGS et E. C. MARTIN, *Ind. Eng. Chem.*, 53, (1), 1961, p. 47.
(2) H. A. BENDT, J. PINSKY et WADG, *Techn. rep.*, 1955, p. 53-133.
(3) R. ASH, R. M. BARRER et D. G. PALMER, *Trans. Faraday Soc.*, 65, 1969, p. 121.
(4) A. AITKEN et R. M. BARRER, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 116.
(5) H. RENON et Ph. TEYSSIE, *Revue I.F.P.*, 18, n° 7-8, 1968.
(6) P. J. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca, 1953.

Laboratoire de Thermodynamique
et
d'Électrochimie des Matériaux,
Université Paris - Val-de-Marne,
avenue du Général-de-Gaulle,
94000 *Créteil.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de la polycondensation de diesters actifs et de diamines.* Note (*) de **Esmail Djodeyre, François Carrière** et **Hikaru Sekiguchi**, présentée par M. Georges Champetier.

L'adipate de phényle et l'adipate de *p*-nitrophényle ont été préparés en vue d'étudier les conditions de leur polycondensation avec l'hexaméthylènediamine. Cette polycondensation a été effectuée en solution dans divers solvants à 100°C. La nature des solvants a une grande influence sur les masses moléculaires des polymères obtenus. La réactivité des esters attribuée à un effet de polarisation du carbonyle de l'ester semble suffisamment grande pour que la méthode puisse être appliquée à la préparation de copolymères à structure contrôlée.

Phenyl adipate and p-nitrophenyl adipate were prepared to study the conditions of their polycondensation with hexamethylenediamine. This polycondensation was carried out in solution with various solvents at 100°C. *The nature of the solvents has a great influence on the molecular weight of the polymers obtained. Moreover, the reactivity of the esters, due to a polarization effect of the ester carbonyle, seems sufficiently high to allow the application of the method in the preparation of copolymers with controlled structure.*

INTRODUCTION. — L'activation des fonctions acides est actuellement une des voies les plus couramment utilisées pour la synthèse de polypeptides [(1)-(3)] ou de copolypeptides alternés [(4)-(7)]. Cette activation est réalisée en transformant les acides en esters tels que triméthylsilyle, *p*-nitrophényle, thiol ester, hydroxy-3 pyridine... Certains auteurs ont utilisé cette méthode pour préparer des polyhydrazides linéaires (8), des polyoxadiazoles-1.3.4 aliphatiques (9) et des polyamides (10). Dans ce dernier cas des esters de dérivés aromatiques, hétérocycliques aromatiques ou de mercaptans ont été utilisés à l'exception de l'ester *p*-nitrophényle et la polycondensation a été effectuée à 30°C. Nous avons étudié les conditions de la polycondensation des esters adipiques phénylé et *p*-nitrophénylé avec l'hexaméthylènediamine en vue de synthétiser des copolyamides à structure contrôlée.

I. PRÉPARATION DE L'ADIPATE DE *p*-NITROPHÉNYLE. — Nous avons adapté la méthode de Looker (11) qui décrit l'estérification de divers phénols par le chlorure de méthanesulfonyle. Le chlorure d'adipyle est ajouté lentement sous agitation à une solution de *p*-nitrophénol en léger excès dans la pyridine à 5°C. L'agitation est poursuivie quelques heures à 5°C puis 2 h à 90°C sous azote. Le mélange est ensuite versé dans l'eau glacée. L'ester précipite. Il est recueilli par filtration et lavé à l'eau jusqu'à ce que l'élimination de la pyridine soit complète. Il est recristallisé plusieurs fois dans l'alcool éthylique hydraté à 25 % en volume. Le rendement est de 75 %.

L'adipate de phényle est préparé selon la même méthode avec un rendement de 86 %.

Les points de fusion ont été mesurés par analyse thermique différentielle.

Adipate de p-nitrophényle. — Calculé % : C 55,67, H 4,12, N 7,18, O 32,93; trouvé % : C 55,90, H 4,32, N 7,21, O 32,99; pF 125°C.

Dans le spectre infrarouge, la bande due au carbonyle est située à 1 750 cm^{-1} et celle due au groupement NO_2 à 1 540 cm^{-1}.

Adipate de phényle. — Calculé % : C 72,48, H 6,04, O 21,47; trouvé % : C 72,38, H 6,11, O 21,42; pF littérature (12) 105-106, trouvé 108.

Dans le spectre infrarouge, la bande due au carbonyle est situé à 1 755 cm^{-1}.

II. POLYCONDENSATION DES ESTERS. — Ces esters ont été polycondensés pendant 4 et 6 h avec l'hexaméthylènediamine à 100°C sous azote en solution à 0,5 mole/l dans différents solvants, notamment la N-méthylpyrrolidone (NMP) et le diméthylformamide (DMF). Pour l'adipate de *p*-nitrophényle nous avons en plus utilisé les solvants tels que l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT), l'alcool benzylique (AB), l'*o*-dichlorobenzène (DCB) et

TABLEAU I

Polycondensation de l'adipate de phényle avec l'hexaméthylènediamine en solution à 0,5 mole/l *dans la* NMP *et le* DMF *à* 100°C

Solvant	Durée (h)	Viscosité inhérente (dl/g)	Rdt (%)
NMP	4	0,13	42
NMP	6	0,21	72
DMF	4	0,26	67
DMF	6	0,30	70

TABLEAU II

Polycondensation de l'adipate de p-nitrophényle avec l'hexaméthylènediamine en solution à 0,5 mole/l *dans divers solvants à* 100°C

Solvant	Durée (h)	Viscosité inhérente (dl/g)	Rdt (%)
NMP	4	0,47	80
NMP	6	0,47	82
DMF	4	0,30	70
DMF	6	0,34	72
HMPT	4	0,66	82
HMPT	6	0,80	88
AB	4	0,26	78
AB	6	0,26	85
DCB	4	0,93	87
DCB	6	1,00	89
TCB	4	1,02	88
TCB	6	1,10	92

le trichloro-1.2.4 benzène (TCB). Après refroidissement, le polymère obtenu a été séparé par filtration puis le phénol formé a été extrait au soxhlet par l'acétone pendant plusieurs heures. La viscosité inhérente des polymères a été mesurée en solution dans le *m*-crésol à 25°C pour une concentration de 1 g/100 ml. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux I et II.

Les résultats des tableaux I et II indiquent que l'adipate de *p*-nitrophényle est plus réactif que l'adipate de phényle vis-à-vis de l'hexaméthylènediamine. En outre, pour un même ester, les viscosités inhérentes et donc les masses moléculaires des polymères obtenus sont très variables selon le solvant utilisé. L'influence des solvants sur la réaction de polycondensation décroît selon l'ordre suivant :

$$\text{TCB} > \text{DCB} > \text{HMPT} > \text{NMP} > \text{DMF} > \text{AB}.$$

La réaction de polycondensation est assez rapide car il y a peu de différences entre les viscosités des polymères pour 4 et 6 h de polycondensation. Elle semble donc se bloquer à un certain degré de polymérisation dépendant de la nature du solvant. Selon Ogata et coll. ([10]) qui ont étudié des réactions semblables avec d'autres esters, l'effet des solvants aprotiques dipolaires (DMF, HMPT) serait en relation avec l'augmentation de réactivité laquelle implique une réaction intermédiaire de solvatation due au caractère basique de ces solvants. Cet effet de solvant serait aussi dû au pouvoir de dissolution du polyamide formé.

$$R_1NH_2 + R_2C(=O){-}OR_3 \xrightarrow{\text{solvant}} \left[R_1N^+H_2{-}C(O^-)(OR_3){-}R_2\right]\text{solvant}$$

$$\longrightarrow R_1NHCOR_2 + R_3OH + \text{solvant}$$

La grande réactivité des esters vis-à-vis de la diamine serait attribuée à un effet de polarisation du carbonyle de l'ester, effet qui conduit à un remplacement facile du groupement ester par une attaque nucléophile.

Ainsi dans notre cas on peut écrire :

$$R{-}C(=O){-}O{-}C_6H_4{-}NO_2 \longleftrightarrow R{-}C(=O){-}O^+{=}C_6H_4^-{-}NO_2 \longleftrightarrow R{-}C(=O){-}O^+{=}C_6H_4^-{-}NO_2$$

Ces états activés de l'ester facilitent le remplacement du groupement phénoxy par l'amine.

La réactivité élevée de ces esters permettra de réaliser la préparation de copolyamides à structure contrôlée à relativement basse température à partir d'autres acides (sébacique, succinique, téréphtalique, oxalique) tout en évitant la réaction de transamidation.

(*) Séance du 28 mars 1977.

(1) F. H. C. Stewart, *Aust. J. Chem.*, 18, 1965, p. 887.
(2) W. König et R. Geiger, *Chem. Ber.*, 106, 1973, p. 3626.
(3) J. Kovacs et B. J. Johnson, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 6777.
(4) J. Kovacs, R. Giannotti et A. Kopoor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 2282.
(5) G. Spach et A. Brach, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2023.
(6) G. Spach et A. Brach, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 19.
(7) G. Boussard, E. Dellacherie et J. Neel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2544.
(8) M. Hasegawa et H. Takahashi, *Polymer Letters*, 4, 1966, p. 369.
(9) T. Unishi et M. Hasegawa, *J. Polymer Sc.*, part A, 3, 1965, p. 3191.
(10) N. Ogata, K. Sanui et K. Iijima, *J. Polymer Sc., Polymer. Chem.*, 11, 1973, p. 1095.
(11) J. H. Looker, *J. Org. Chem.*, 17, 1952, p. 512.
(12) J. W. Hill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 4113.

Laboratoire P.C.S.M.,
E.S.P.C.I.,
10, *rue Vauquelin,*
75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. – *Étude de la polymérisation anionique de l'oxiranne sous l'action d'un promoteur monofonctionnel.* Note (*) de **Françoise Candau, Faramarz Afshar-Taromi, Gilbert Friedmann** et **Paul Rempp**, présentée par M. Georges Champetier.

La polymérisation anionique de l'oxiranne amorcée par le diphénylméthylpotassium ne comporte pas de réactions de transfert. Elle conduit à des polyxyoéthylènes bien définis, de faible polydispersité et comportant une fonction OH par chaîne.

Anionic polymerizations of oxirane initiated by diphenylmethyl-potassium do not involve any transfer. The polymers obtained are well defined, of low polydispersity and they carry one OH *group per chain.*

L'étude de la cinétique de polymérisation anionique de l'oxiranne (oxyde d'éthylène) a suscité un intérêt soutenu depuis de nombreuses années. Il a notamment été établi que la vitesse de propagation dépend notablement du contre-ion [(1)-(4)] : faible quand le lithium est le contre-ion, elle est très élevée quand c'est le cæsium. Si la réaction est réalisée en milieu protique. elle s'accompagne de transferts nombreux qui limitent la masse moléculaire des polyoxyéthylènes obtenus. Si elle est effectuée en solvant aprotique (THF, HMPT) en présence de promoteurs bifonctionnels, le milieu tend à se gélifier rapidement, en raison des phénomènes d'association entre fonctions alcoolate. Ce réticulat « physique » se détruit instantanément quand on désactive les sites alcoolate par addition d'eau ou d'acide. Les chaînes polymériques obtenues dans ces deux cas comportent des fonctions alcool à leurs deux extrémités.

Dans certaines circonstances il apparaît nécessaire de pouvoir disposer de chaînes de polyoxyéthylène dont une seule extrémité est dotée d'une fonction alcool. Divers alcoolates ont été utilisés à cette fin pour amorcer la polymérisation de l'oxiranne, mais deux difficultés surgissent alors :

– il est très difficile d'obtenir des alcoolates exempts d'alcool, et ce dernier est un agent de transfert;

– les alcoolates sont insolubles en milieu aprotique, et l'amorçage est de ce fait hétérogène.

Nous avons choisi comme promoteur le diphénylméthylpotassium, composé soluble en milieu THF, qui présente en outre les avantages suivants :

– il est monofonctionnel;

– l'amorçage est rapide et univoque : il procède par addition

$$\varphi_2\,CHK + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2 - CH_2} \rightarrow \varphi_2\,CH-CH_2-CH_2-OK;$$

– le groupe diphénylméthyle fixé en bout de chaîne du polymère formé présente une absorption caractéristique dans l'ultraviolet, à 262 nm. Nous avons admis que le coefficient d'extinction de ce chromophore est identique à celui du diphényl-1.1 pentane, que nous avons trouvé égal à 860 $M^{-1}.cm^{-1}$.

A l'aide de ce promoteur nous avons cherché à établir si la polymérisation de l'oxyde d'éthylène en solvant aprotique peut être réellement considérée comme exempte de transferts, et si par conséquent toute chaîne de POE ainsi préparée comporte une seule extrémité hydroxyle (et une extrémité diphénylméthyle).

Nous avons conduit les polymérisations à température constante (20 ou 30°C) en milieu THF, sous atmosphère d'argon pur et sec, dans un appareil étanche. A intervalles réguliers des prélèvements ont été effectués; ils ont été traités par quelques gouttes d'acide, concentrés à l'aide d'un évaporateur rotatif, puis précipités par l'éther éthylique à −20°C. Le poids de polymère recueilli permet de calculer le taux de conversion. Le degré de polymérisation moyen est déterminé par tonométrie ou par chromatographie sur

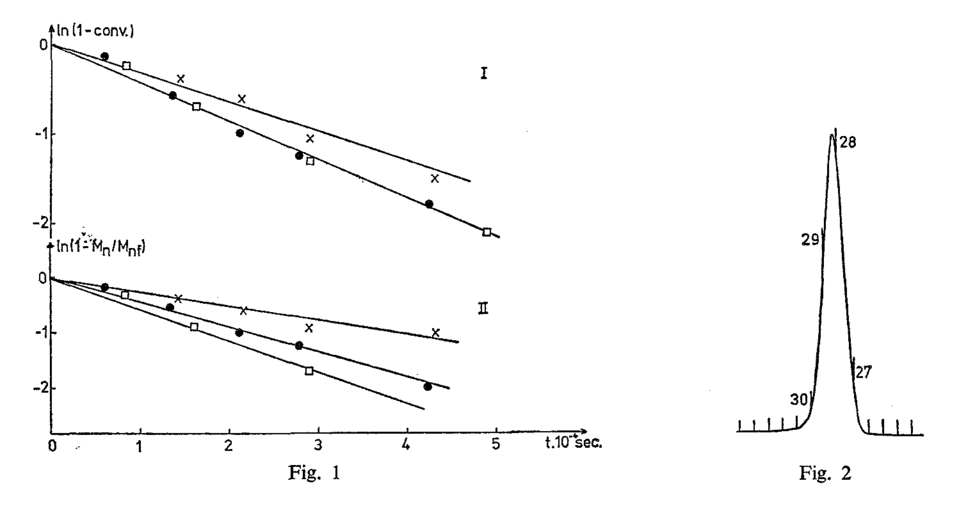


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Cinétique de polymérisation de l'oxyde d'éthylène. I, variation du taux de conversion en fonction du temps; II, évolution de la masse moléculaire du POE au cours du temps. ● expérience A (30°C) : $k_{p,\text{I}} = 11{,}30.10^{-3}$, $k_{p,\text{II}} = 11{,}50.10^{-3}$; × expérience B (20°C) : $k_{p,\text{I}} = 3{,}3.10^{-3}$, $k_{p,\text{II}} = 3{,}2.10^{-3}$; □ expérience C (30°C) : $k_{p,\text{I}} = 9{,}14.10^{-3}$, $k_{p,\text{II}} = 11{,}9.10^{-3}$.

Fig. 2. — Chromatogramme GPC de l'échantillon de polyoxyéthylène C 4.

gel (GPC) — après étalonnage préalable à l'aide d'échantillons standard parfaitement caractérisés —, cette dernière technique permettant également de déterminer la polydispersité des échantillons. La mesure de l'absorption ultraviolette à 262 nm permet d'accéder à la masse moléculaire moyenne en nombre, à condition que la réaction de polymérisation ne comporte aucune étape de transfert. Il en est de même des dosages chimiques des fonctions OH terminales.

Les résultats que nous avons obtenus sont rassemblés dans le tableau. Sur la figure 1 nous avons représenté la consommation du monomère (I) et l'évolution de la masse moléculaire (II) en fonction du temps; de ces diagrammes il résulte que la cinétique de polymérisation suit bien une loi du premier ordre par rapport à la concentration en monomère. On constate que les constantes cinétiques obtenues par l'une et l'autre méthode conduisent à des valeurs très voisines de la constante de vitesse de propagation $k_p \simeq 3{,}25.10^{-3}$ à 20°C et $k_p \simeq 11.10^{-3}$ à 30°C. Ceci permet d'affirmer que l'amorçage est rapide et

quantitatif, mais ce résultat n'apporte aucun renseignement sur d'éventuels transferts, car les molécules formées après transfert ne portent aucun chromophore et ne sont donc pas prises en considération lors de leur détermination par spectroscopie ultraviolette.

Par contre, la comparaison des valeurs du $\overline{DP}_n$ obtenues par tonométrie, dosage chimique, diffusion de lumière et GPC se révèle instructive.

TABLEAU

Polymérisation de l'oxyde d'éthylène sous l'action du diphénylméthylpotassium. Caractérisation des échantillons prélevés au cours du temps.

Expérience	t (s) (10^{-4})	M_n ultraviolette (THF)	M_n ([a]) ($CHCl_3$)	M_n (dosage OH)	M (GPC)	M_w (CH_3OH) (diffusion de la lumière)
(A) (I^-) ([b]) = $3{,}80.10^{-3}$ M_{nf} ([c]) = 21 000						
A 2	0,63	3 100	2 500	–	–	–
A 3	1,35	8 730	7 300	5 400	7 000	–
A 4	2,12	13 300	–	5 700	–	–
A 5	2,79	13 500	–	–	10 900	–
A 6	4,23	18 200	–	6 800	11 800	–
A 7	8,19	20 000	–	7 500	14 000	12 500, 12 000 ([d])
(B) (I^-) ([b]) = $8{,}14.10^{-3}$; M_{nf} ([c]) = 10 200						
B 1	1,44	3 400	3 880	–	–	–
B 2	2,16	4 600	–	–	5 000	–
B 3	2,88	6 250	6 430	–	–	–
B 4	4,32	6 470	–	6 100	–	–
B 5	7,92	7 600	–	–	8 400	–
B 6	10,08	8 560	7 500	–	9 000	7 500
(C) (I^-) ([b]) = $4{,}7.10^{-3}$; M_{nf} ([c]) = 17 000						
C 1	0,84	–	–	3 650	4 400	–
C 2	1,62	9 800	–	7 200	10 000	–
C 3	2,88	14 000	–	10 500	13 000	–
C 4	4,86	16 900	–	–	16 000	–

([a]) tonométrie; ([b]) concentration de l'initiateur en moles/l; ([c]) masse moléculaire finale calculée; ([d]) masse moléculaire déterminée par équilibre de sédimentation.

Dans le cas de l'expérience A, le milieu réactionnel n'est pas exempt d'agents de transfert, ce qui se traduit par un écart entre la valeur attendue et la valeur trouvée de M pour un taux de conversion donné. Cet écart se creuse au fur et à mesure que progresse la réaction, les valeurs de M_n mesurées par dosage chimique des extrémités OH conduisant à des valeurs notablement plus faibles que celles déterminées par les autres techniques.

Dans les deux autres expériences, l'accord est beaucoup plus rigoureux, en particulier pour l'expérience C où nous avons pris la précaution de neutraliser les impuretés protiques à l'aide de BuLi avant l'addition de la quantité choisie de φ_2 CHK. Les molécules de LiOH formées (ou de LiOR) n'amorcent pas la polymérisation de l'oxyde d'éthylène dans les conditions opératoires choisie.

En conclusion, on peut donc affirmer que le diphénylméthylpotassium est un promoteur monofonctionnel efficace de la polymérisation d'oxyde d'éthylène et qu'il est possible, en opérant dans les conditions indiquées, d'éviter les réactions de transfert. On est donc assuré, non seulement de la masse moléculaire du produit obtenu, mais aussi du caractère monofonctionnel de toutes les molécules constituant l'échantillon. Dans ce cas, une simple mesure de l'absorption spectrale à 262 nm permet d'accéder à M_n.

Enfin il convient de remarquer que les échantillons présentent des distributions de masses moléculaires extrêmement étroites, ainsi qu'en témoignent les diagrammes de GPC (*fig.* 2), ce qui confirme l'absence de transferts et de terminaisons spontanées.

(*) Séance du 4 avril 1977.

(1) J. E. Figueruelo et D. J. Worsfold, *Europ. Polym. J.*, 4, 1968, p. 439.
(2) J. E. Figueruelo et A. Bello, *J. Macromol. Sc.* A-3, 1969, p. 311.
(3) A. A. Solov'yanov et A. A. Kazanski, *Vysokomol. soedin*, A-12, (9), 1970, p. 2114.
(4) S. Nenna et J. E. Figueruelo, *Europ. Polym. J.*, 11, 1975, p. 511.

Centre de Recherches sur les Macromolécules,
C.N.R.S.,
6, *rue Boussingault,*
67083 *Strasbourg Cedex.*

CHIMIE THÉORIQUE. – *Étude théorique de l'effet des interactions latérales et des corrélations d'orientation moléculaires sur l'anisotropie optique de chaînes d'alcanes normaux.* Note (*) de **Bernard Lemaire**, transmise par M. Adolphe Pacault.

De façon à étudier d'un point de vue théorique les phénomènes d'ordre à courte distance dans les alcanes normaux liquides purs, un calcul simulant la statistique conformationnelle de sept chaînes en interaction est développé à l'aide d'une méthode de Monte Carlo. La contribution des phénomènes de corrélation d'orientation moléculaire à l'anisotropie optique de ces chaînes est analysée.

In order to develop a theoretical study of short range order in pure liquid normal alkanes, first a Monte Carlo calculation on the statistical conformations of a multiple interacting system of seven chains is carried out. The contribution of molecular orientation correlations on optical anisotropy of such molecules is analyzed.

INTRODUCTION. — Comme modèle des phénomènes d'interactions intermoléculaires existant dans les milieux fluides comportant des chaînes aliphatiques [(1) à (6)], nous étudions dans ce travail, à l'aide d'une méthode de Monte Carlo, l'influence de ces interactions sur la distribution des conformations de chaînes placées aux nœuds d'un

TABLEAU

Valeurs calculées des deux termes contribuant à l'anisotropie optique moléculaire de sept chaînes réparties selon le modèle de la figure 1

Cas I : molécules d'orientations fixées et de référentiels propres parallèles.
Cas II : molécules pouvant s'orienter de façon quelconque.

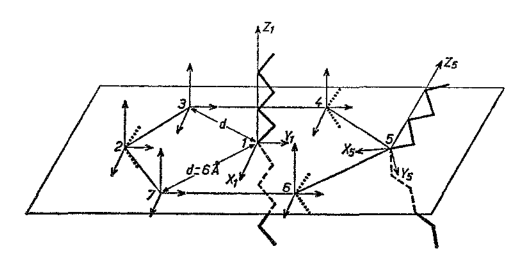
Nombres des liaisons	$\langle \gamma_0^2 \rangle/\Gamma^2$		$\langle \Delta(T_j, T_k) \rangle/\Gamma^2$	
	Chaîne isolée	*Cas I et II*	*Cas I*	*Cas II*
4..........	3,38	3,2	3,2	0
6..........	5,82	7,5	7,5	0
8..........	8,38	12	12	0,4
10..........	10,96	17,5	17,5	0,3
13..........	14,90	27,5	27,5	1
16..........	18,73	39	39	1

réseau hexagonal plan. L'effet sur l'anisotropie optique moléculaire moyenne $\langle \gamma^2 \rangle$ (7) est analysé dans le cas où les orientations des chaînes sont fixées parallèlement entre elles, puis dans le cas où les chaînes peuvent s'orienter dans l'espace de façon quelconque.

MODÈLE DE CHAÎNE ET INTERACTIONS. — Nous considérons des chaînes tétraédriques à trois puits de rotation interne pour lesquelles les conformations sont décrites par le modèle d'interdépendance des rotations internes [(7) à (9)]. Nous avons pris des longueurs de liaisons C–C et C–H respectivement de 1,54 et 1,10 Å. Par ailleurs, on associe à chaque chaîne un référentiel propre fixé dans le plan des deux liaisons du milieu de la chaîne. La configuration dans l'espace d'une telle chaîne est alors définie par la donnée des trois coordonnées et des trois angles d'Euler de ce référentiel par rapport au référentiel du

laboratoire. Bien qu'en général les propriétés structurales d'un système de chaînes en interaction dépendent de tous les degrés de liberté, nous avons choisi cependant, dans le but de simplifier les calculs, de n'effectuer que des mouvements de rotation de toute la molécule et d'imposer, par ailleurs, à toutes les chaînes les mêmes rotations internes.

Afin d'étudier l'effet des interactions intermoléculaires dues à la faible distance entre les chaînes dans un liquide, nous avons fixé sept chaînes aux nœuds d'une cellule hexagonale plane (voir *fig.* 1). Nous avons choisi une distance entre les milieux des chaînes de 6 Å, distance intermoléculaire moyenne, évaluée à partir des densités expérimentales [10]. L'énergie totale de chaque conformation est calculée en ajoutant à l'énergie intramoléculaire les contributions des énergies interatomiques de chaque paire d'atomes de carbone ou d'hydrogène. Ces interactions sont évaluées à l'aide de potentiels semi-empiriques 6-12 de type Lennard-Jones en utilisant les paramètres de la référence [11].



Modèle de répartition et de repérage de sept chaînes selon un empilement hexagonal plan. Les orientations des sept référentiels propres associés définissent une configuration du système.

MÉTHODE DE MONTE CARLO. — Nous générons de façon aléatoire un échantillon des configurations et conformations du système sur lequel nous estimons les propriétés moléculaires moyennes. La position notée (γ) de l'ensemble des référentiels propres des chaînes est obtenue en tirant au hasard de façon uniforme les angles qui définissent une configuration. Ensuite, nous construisons pas à pas l'ensemble des conformations des sept chaînes. Afin de sélectionner la position de la n-ième liaison, nous étudions pour les trois états de rotation interne permis, la contribution à l'énergie totale de la position correspondante des atomes concernés. Soit donc $E_l^{(\gamma)}$ cette énergie pour l'état de rotation interne noté l obtenue en ajoutant à l'énergie intramoléculaire l'ensemble des interactions entre ces atomes et les atomes correspondant aux liaisons déjà générées. L'état de rotation nterne i du segment supplémentaire est choisi au hasard avec une probabilité

$$P_i^{(\gamma)} = \frac{e^{-E_i^{(\gamma)}/RT}}{\sum_{l=1}^{3} e^{-E_l^{(\gamma)}/RT}}, \qquad i = 1, 2, 3.$$

Par suite, on connaît la probabilité d'obtenir dans l'échantillon, pour une configuration (γ) préalablement tirée au hasard, une conformation μ de longueur N correspondant à une succession d'états de rotation interne notés $i_1, i_2 \ldots i_N$ soit

$$P(\mu, \gamma) = \prod_{k=1}^{N} P_{i_k}(\gamma).$$

On montre que la moyenne d'une grandeur moléculaire X peut être estimée à partir d'un échantillon suffisamment grand comprenant M configurations (γ) et M' conformations μ par la formule [12] :

$$\langle X \rangle = \frac{\sum_{u=1}^{M} \sum_{t=1}^{M'} X(\mu_t, \gamma_u) e^{-E(\mu_t, \gamma_u)/RT} p^{-1}(\mu_t, \gamma_u)}{\sum_{u=1}^{M} \sum_{t=1}^{M'} e^{-E(\mu_t, \gamma_u)/RT} p^{-1}(\mu_t, \gamma_u)},$$

où $E(\mu_t, \gamma_u)$ est l'énergie totale de la conformation μ_t dans la configuration (γ_u).

Anisotropie optique. — L'anisotropie optique d'une chaîne appartenant à un système de r chaînes s'écrit [13] :

$$\langle \gamma^2 \rangle = \langle \gamma_0^2 \rangle + \frac{1}{r} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^{r} \langle \Delta(T_j, T_k) \rangle.$$

Dans cette formule $\langle \gamma_0^2 \rangle$ est l'anisotropie intrinsèque d'une chaîne dans le système. Ce terme ne dépend des configurations du système que par leur influence sur la distribution des conformations résultant des forces intermoléculaires. Les termes $\langle \Delta(T_j, T_k) \rangle$ sont par contre des termes d'anisotropie optique provenant des corrélations d'orientation moléculaires.

Dans le cas où les molécules j et k sont sans corrélation le terme $\langle \Delta(T_j, T_k) \rangle$ est nul. Par conséquent, dans un liquide où l'on suppose que seules les proches voisines sont corrélées, la sommation effectuée sur cette quantité ne portera que sur un petit nombre de molécules corrélées. Par ailleurs, on montre que pour des chaînes d'alcanes ces quantités peuvent se mettre sous la forme $C\,\Gamma^2$ où Γ est un terme d'anisotropie optique de liaison [7] et C une quantité ne dépendant que de la statistique des chaînes.

Résultats. — Tout d'abord, nous avons étudié le cas de chaînes dont les orientations sont fixées, les référentiels propres étant placés parallèlement, on montre qu'alors $\langle \Delta(T_j, T_k) \rangle = \langle \gamma_0^2 \rangle$ (*cas noté* I).

Nous avons ensuite envisagé le cas de chaînes pouvant s'orienter de façon indépendante dans l'espace, la corrélation des molécules ne pouvant éventuellement provenir que des interactions intermoléculaires (*cas noté* II). Le calcul est fait en fonction du nombre de liaisons de la chaîne, chaque point étant obtenu à partir d'un échantillon de 60 000 configurations. Les résultats montrent que pour les deux modèles envisagés précédemment les valeurs de $\langle \gamma_0^2 \rangle/\Gamma^2$ obtenues pour une même longueur de chaîne ne diffèrent pas significativement. Cette valeur commune, corrélativement avec la valeur correspondante pour une chaîne isolée est portée dans le tableau I ainsi que les valeurs de $\langle \Delta(T_j, T_k) \rangle/\Gamma^2$ obtenues pour les types d'orientation évoqués précédemment (*cas* I *et* II). Ces résultats sur $\langle \gamma_0^2 \rangle$ suggèrent que l'on a généré dans les deux cas I et II des conformations de nature très proche et la comparaison avec les valeurs correspondantes pour une chaîne isolée indique que ces conformations sont relativement étendues et de type « cristal liquide » [5]. Les rotations associées à ces conformations bien que d'amplitudes peu importantes ($\leq 45°$) suffisent pour faire décroître considérablement le terme de corrélation d'orientation moléculaire comme le montre la comparaison de $\langle \Delta(T_j, T_k) \rangle$ pour les cas I et II dans le tableau. A partir de ces constatations, on peut définir un certain nombre de caracté-

ristiques nécessaires à la construction d'un modèle plus réaliste. Nous voyons tout d'abord que les chaînes doivent pouvoir prendre de façon indépendante leurs conformations et de plus doivent pouvoir s'orienter de façon quelconque les unes par rapport aux autres puisque de petites variations de ces orientations conduisent à des variations importantes d'anisotropie optique. D'autre part, les résultats nous suggèrent, compte tenu de la forte anisotropie intrinsèque des conformations générées, d'introduire une contrainte suivant la direction d'élongation des molécules ne serait ce que pour obtenir une densité aussi forte que la densité expérimentale. Un calcul conforme à un tel schéma a été développé au laboratoire, les premiers résultats sont très encourageants, une analyse détaillée en sera donnée prochainement.

(*) Séance du 18 avril 1977.

(1) P. Bothorel, C. Such et C. Clément, *J. Chim. Phys.*, 69, 1972, p. 1453.
(2) S. Marcelja, *J. Chem.. Phys.*, 60, 1974, p. 3599.
(3) D. Chapman, *Quart. Rev. Biophys.*, 8, 1975, p. 185.
(4) J. Belle, P. Bothorel et B. Lemaire, *F.E.B.S. Letters*, 39, 1974, p. 115.
(5) P. Bothorel et J. Belle, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 437.
(6) J. M. Cases, G. Goujan et S. Smani, *A.I.C.H.E., Symposium series*, 71, 1975, p. 100.
(7) P. Bothorel, *J. Chim. Phys.*, 71, 1974, p. 1133.
(8) P. J. Flory, *Statistical Mechanics of Chains Molecules*, Interscience, New York, 1969.
(9) B. Lemaire et G. Fourche, *J. Pol. Sc.*, A 2, 9, 1971, p. 961.
(10) G. Godbout et Y. Sicotte, *Canadian J. Chem.*, 46, 1968, p. 967.
(11) Lifson et A. Warshel, *J. Chem. Phys.*, 49, 1968, p. 5116.
(12) L. D. Fosdick dans *Methods in Computational Physics*, Academic Press, New York-Londres, 1963.
(13) B. Lemaire et P. Bothorel (en cours de publication).

Centre de Recherches Paul-Pascal,
Domaine universitaire,
33405 *Talence Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. – *Préparation et caractérisation de phases ternaires* M_2SnS_4 *dans les systèmes* SnS_2-MS (M = Ti, Cr, Mn, Fe, Co et Ni). Note (*) de **Jean-Claude Jumas**, **Michel Ribes**, **Étienne Philippot** et **Maurice Maurin**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des systèmes SnS_2-MS (M = Ti, Cr, Mn, Fe, Co et Ni) a permis de mettre en évidence les phases de formules M_2SnS_4. Parmi elles Mn_2SnS_4 et Fe_2SnS_4 ont été caractérisées par leurs constantes cristallographiques et la structure cristalline de Fe_2SnS_4 a été déterminée.

The compounds M_2SnS_4 *were isolated in the* SnS_2-MS *systems* (*with* M = Ti, Cr, Mn, Fe, Co *and* Ni). *The crystal data were determined for* Mn_2SnS_4 *and* Fe_2SnS_4 *and the crystal structure was solved for* Fe_2SnS_4.

Les travaux cristallochimiques que nous avons effectués sur les thiocomposés de l'étain (IV) au cours des études de systèmes mettant en jeu le disulfure d'étain SnS_2 et les sulfures alcalins, alcalino-terreux ou de plomb [(1) à (5)] ont permis de définir différents types d'environnement de l'atome d'étain par les atomes de soufre (tétraèdre, bipyramide trigonale ou octaèdre) et de préciser la nature de la liaison Sn – S dans ces différents groupements.

Nous avons alors entrepris d'étendre notre étude aux systèmes SnS_2-sulfures des éléments de transition de la première période.

TABLEAU I

	Systèmes étudiés	Phases obtenues
M^{II}	MS – SnS_2 (M = Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni)	M_2SnS_4
M^{III}	2 Cr, 3 S – SnS_2	$SnS_2 + Cr_2S_3$
	2 Fe, 3 S – SnS_2	$SnS_2 + FeS_2$
M^{IV}	$TiS_2 - SnS_2$	pas de réaction ($TiS_2 + SnS_2$)
M^{VI}	Cr, 3 S – SnS_2	SnS_2 + ?

Avec ces éléments quelques composés quaternaires de formules $Cu_2M^{II}SnS_4$ avec M = Mn, Co, Ni et Zn [(6), (7)] de type stannite Cu_2FeSnS_4 (8) sont connus ainsi qu'une phase de formule différente $Cu_2FeSn_3S_8$ (9). Parmi les composés ternaires il faut citer les travaux de Bok et Boeyens (10) qui ont étudiés les systèmes Sn-M-S avec M = Ti, Fe, Co, Ni et Cu et Sn_2S_3-M'-S avec M' = Ti, Co, Ni, Cu et Zn à 450-500°C. Ces auteurs ne signalent la présence que d'un seul composé de formule Cu_4SnS_4. Ces travaux ont été repris depuis notamment par Moh (11) qui ne signale aucun composé dans les systèmes Sn-M-S (M = Fe et Zn) à 600°C. Par contre dans le système Cu_2S-SnS_2 plusieurs phases nouvelles ayant pour formules $Cu_2Sn_4S_9$, Cu_2SnS_3, Cu_4SnS_4 et $Cu_2Sn_{3,5}S_8$ [(9), (12), (13)] ont été isolées et caractérisées.

Nous avons donc commencé notre investigation par l'étude des systèmes SnS_2-MS avec M = Ti, Cr, Mn, Fe, Co et Ni par réactions dans l'état solide entre les sulfures correspondants. Ces réactions sont effectuées dans des tubes de quartz scellés sous vide. Les résultats des auteurs précédemment cités nous ont conduits à travailler à des températures supérieures à 600°C. Des essais successifs ont montré que les produits obtenus

étaient bien cristallisés pour des températures de 750-800°C maintenues pendant 1 semaine. Dans chacun de ces systèmes une seule phase a pu être mise en évidence correspondant à la stœchiométrie 2 MS + SnS_2 qui conduit aux formules M_2SnS_4.

TABLEAU II

Données cristallographiques de Mn_2SnS_4 *et* Fe_2SnS_4

	Mn_2SnS_4	Fe_2SnS_4
Système cristallin	Quadratique	Quadratique
Groupe d'espace	I $4_1/a$	I $4_1/a$
Paramètres	a = 7,408 (9)	a = 7,308 (5) Å
	c = 10,41 (1)	c = 10,338 (9)
	V = 571 Å³	V = 552 Å³
Nombre de motif par maille	Z = 4	Z = 4
Masse volumique calculée (g/cm³)	4,15	4,32

Nous avons effectué quelques essais avec des degrés d'oxydation différents (Cr^{III}, Fe^{III}, Ti^{IV} et Cr^{VI}) qui n'ont pas conduit à l'obtention de composés nouveaux. Le tableau I résume ces différentes préparations.

Pour les phases Mn_2SnS_4 et Fe_2SnS_4 des monocristaux ont été préparés en utilisant la technique de croissance cristalline par réactions de transport.

TABLEAU III

Mn_2SnS_4

h k l	d_{mes}	d_{cal}	I
1 0 1	6,070 2	6,034 9	F
2 1 1	3,159 6	3,156 9	m
1 0 3	3,137 8	3,141 2	m
2 0 2	3,015 3	3,017 5	ff
2 2 0	2,619 6	2,619 2	F
0 0 4	2,604 8	2,601 3	F
3 0 1	2,404 9	2,402 7	ff
2 1 3	2,396 3	2,395 7	ff
3 2 1	2,015 3	2,051 7	f
3 0 3		2,011 6	
4 0 0	1,848 2	1,852 1	m
2 2 4		1,845 7	
3 2 3	1,766 5	1,767 8	ff
1 0 1	5,940 7	5,967 7	F
2 0 0	3,644 9	3,654 1	ff
1 1 2		3,654 6	

Fe_2SnS_4

h k l	d_{mes}	d_{cal}	I
2 1 1	3,109 9	3,116 3	F
1 0 3		3,117 0	
2 0 2	2,976 0	2,983 8	ff
2 2 0	2,580 1	2,583 8	F
0 0 4		2,584 6	
3 0 1	2,365 9	2,371 1	f
3 1 3		2,371 4	
3 1 2	2,107 2	2,109 8	f
2 0 4		2,110 1	
3 0 3	1,987 7	1,989 0	m
3 2 1		1,989 2	
1 0 5	–	1,989 6	
4 0 0	1,824 6	1,827 0	m
2 2 4		1,827 3	
4 1 3	1,575 9	1,576 2	f
3 0 5		1,576 4	

Les constantes cristallographiques de ces deux composés déterminées par diffraction X sur monocristal à l'aide de chambres de Weissenberg et de précession de Buerger, puis affinées à partir des données de diffraction X sur poudre, sont rassemblées dans le tableau II.

Le tableau III regroupe l'indexation, les distances réticulaires mesurées et calculées et les intensités relatives des différents plans de diffraction des diagrammes de poudre.

Les études structurales et magnétiques de ces deux composés sont en cours. Dans le cas de Fe_2SnS_4 la détermination structurale est terminée (R = 0,056). Cette structure de type spinelle inverse, comme le laissait entendre les travaux de S. Harada [14] qui n'avait pu obtenir Fe_2SnS_4 pur, peut être décrite comme un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres SnS_6, d'octaèdres FeS_6 et de tétraèdres FeS_4 avec des longueurs moyennes de liaisons Sn—S et Fe—S respectivement de 2,53 Å, 2,53 Å et 2,33 Å.

Pour Mn_2SnS_4 les mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température font apparaître un comportement antiferromagnétique ($\theta_N \simeq 160$ K).

La présentation détaillée de ces résultats fait actuellement l'objet d'un mémoire en cours de rédaction.

(*) Séance du 28 mars 1977.

(1) J. C. Jumas, M. Ribes, E. Philippot et M. Maurin, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 269.
(2) J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, F. Vermot-Gaud-Daniel, M. Ribes, E. Philippot et M. Maurin, *Rev. Chim. minér.* 11, 1974, p. 13-26.
(3) W. Mark, O. Lindqvist, J. C. Jumas et E. Philippot *Acta Cryst.* B 30, 1974, p. 2620-2629.
(4) J. C. Jumas, E. Philippot et M. Maurin *J. Solid State Chem.* 14 1975 p. 152-159.
(5) J. C. Jumas, E. Philippot, F. Vermot-Gaud-Daniel, M. Ribes et M. Maurin, *J. Solid State Chem.*, 14, 1975, p. 319-327.
(6) J. Allemand et M. Wintenberger, *Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr.*, 93, 1970, p. 14-47.
(7) W. Schafer et R. Nitsche, *Mater. Res. Bull.*, 9, 1974, p. 645-654.
(8) L. O. Brockway, *Z. Kristallogr.*, 89, 1934, p. 434.
(9) N. Wang, *N. Jb. Miner. Mh.*, 4, 1975, p. 166-171.
(10) L. D. C. Bok et J. C. A. Boeyens, *J. South African Chem. Inst.*, 10, n° 2 1957, p. 49-53.
(11) G. H. Moh, *Chem. Erde*, 34, 1975, p. 1-61.
(12) M. Khanafer, J. Rivet et J. Flahaut, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 2670-2676.
(13) N. Wang, *N. Jb. Miner. Mh.*, 9, 1974, p. 424-431.
(14) S. Harada, *Mater. Res. Bull.*, 8, 1973, p. 1361-1370.

Laboratoire de Chimie minérale C,
Université du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dérivés de la diméthyl*-1.3 *phényl*-5 *dioxo perhydrotriazine*-1.3.5. Note (*) de **André Etienne**, **Georges Lonchambon** et **Jacques Roques**, présentée par M. Henri Normant.

Les méthylène-2 (ou 4) diméthyl-1.3 phényl-5 dioxo-4.6 (ou 2.6) perhydrotriazines-1.3.5 sont des énamines hétérocycliques qui donnent, par réaction des chlorures d'acides carboxyliques et des isocyanates d'aryle, des dérivés acylés et N-arylcarbamoylés méthyléniques. Cependant, l'action des isocyanates d'alkyle en excès avec ces énamines ou avec les dérivés N-arylcarbamoylés méthyléniques précédents, fournit des composés spiranniques pyrimido-triaziniques.

2 (*or* 4) *methylene* 1,3-*dimethyl* 5-*phenyl* 4,6 (*or* 2.6)-*dioxo* 1,3,5-*perhydrotriazines are heterocyclic enamines giving, by reaction with carboxylic acid chlorides and arylisocyanates, acyl and* N-*arylcarbamoyl methylenic compounds. However, alkylisocyanates in excess with enamines or*-N-*arylcarbamoylmethylenic compounds give spiro-pyrimido triazine derivatives.*

Après avoir mentionné, dans une Note précédente ([1]), quelques produits d'addition sur la double liaison juxtacyclique de ces énamines hétérocycliques particulières que sont la méthylène-2 diméthyl-1.3 phényl-5 dioxo-4.6 perhydrotriazine-1.3.5 **2** et son isomère, la méthylène-4 diméthyl-1.3 phényl-5 dioxo-2.6 perhydrotriazine-1.3.5 **3**, nous décrivons maintenant certains produits de la réaction du groupe méthylénique avec les chlorures d'acides carboxyliques, les isocyanates et les isothiocyanates d'alkyle et d'aryle.

Auparavant, on indiquera une nouvelle synthèse du produit **3** par l'application d'un procédé de préparation, trouvé au Laboratoire, à savoir la réaction de biurets N-substitués avec les chlorures d'acides ([2]). Dans le cas présent, le chlorure d'acétyle réagit, sans solvant, à la température ordinaire, sur le diméthyl-1.3 phényl-5 biuret **1**, pour donner le chlorure de triméthyl-1.3.4 phényl-5 dioxo-2.6 tétrahydro-1.2.3 (ou 5).6 triazinium-1.3.5, **1'**, produit déjà obtenu par action directe de HCl concentré sur le composé **3** préparé par un autre procédé ([1]); le passage de ce chlorure à l'énamine **3** a lieu dans le chloroforme avec le carbonate de sodium anhydre.

Toutefois, l'énamine **2** n'a pu être obtenue par action du chlorure d'acétyle sur le diméthyl-1.5 phényl-3 biuret, celui-ci n'étant pas accessible. La seule méthode de préparation de **2** reste donc l'action des halogénures de méthylmagnésium sur l'isocyanurate de diméthyle-1.3 et de phényle-5 qui donne, suivant les conditions opératoires, les énamines **2** et **3** [([1]), ([3])].

La réaction des chlorures d'acides carboxyliques sur les énamines **2** et **3** est analogue à celle qui a déjà été signalée avec la première énamine de cette série : la méthylène-2 triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazine-1.3.5 ([4]).

Tout d'abord, le chlorure d'acétyle, à l'ébullition dans le toluène (5 h), donne les dérivés acétylés méthyléniques **4** *a* et **5** *a* (l'anhydride acétique à l'ébullition ou le chlorure d'acétyle dans le toluène en présence de triéthylamine ne donnent pas de résultat). L'acylation s'effectue aussi à l'ébullition du toluène avec d'autres chlorures d'acides tels que ceux de chloracétyle et de benzoyle, pour donner les dérivés acylés **4** *b*, **4** *c* et **5** *b*, **5** *c*.

La réactivité des méthylènes des énamines **2** et **3** est encore mise en évidence par la réaction avec les isocyanates d'alkyle et d'aryle.

En effet, le composé **3** fixe rapidement, à 100°, sans solvant, deux moles d'isocyanate de méthyle, d'éthyle ou d'allyle, pour donner les dérivés spiranniques pyrimido-triaziniques **11** *a*, **11** *b* et **11** *c*. Cependant, avec le composé **2**, la réaction avec l'isocyanate de méthyle est beaucoup plus lente qu'avec son isomère **3** et elle n'a pas été observée avec les isocyanates d'éthyle ou d'allyle, moins réactifs encore.

La formation de ces dérivés spiranniques procède par l'intermédiaire de dérivés N-alkylcarbamoylés sur le méthylène, premiers produits d'addition d'une mole d'isocyanate d'alkyle sur les énamines, mais, dans le cas présent, ces produits n'ont pu être isolés car ils sont attaqués immédiatement par une nouvelle mole d'isocyanate pour donner les spirannes **10** et **11**.

En revanche, l'énamine **2** réagit, sans solvant ou dans le toluène à 100° (2 h), avec l'isocyanate de phényle et aussi avec ceux de *p*-tolyle et de *p*-chlorophényle en excès, pour donner les produits de mono-addition, soit les dérivés N-phényl (*p*-tolyl et *p*-chlorophényl) carbamoylés méthyléniques **6** *a*, **6** *b* et **6** *c*. Cependant, dans les mêmes conditions, l'énamine **3** ne réagit difficilement qu'avec l'isocyanate de phényle, pour donner le dérivé N-phényl carbamoylé correspondant **7**, les isocyanates de *p*-tolyle et de *p*-chlorophényle étant trop peu réactifs.

Alors que les dérivés N-aryl carbamoylés **6** *a*, **6** *b*, **6** *c* et **7** sont incapables de réagir avec une autre mole d'isocyanate d'aryle pour donner des dérivés spiranniques N-diarylés, ils peuvent fournir, avec l'isocyanate de méthyle, sans solvant, à 120° (5 h), les composés spiranniques méthylés et arylés **8** *a*, **8** *b*, **8** *c* et **9**. Il est à noter encore que, dans les conditions indiquées, il n'a pas été possible d'obtenir des spirannes des types **8** et **9** par réaction des isocyanates d'éthyle et d'allyle sur les dérivés carbamoylés **6** ou **7**.

L'extension de ces réactions aux isothiocyanates d'alkyle et d'aryle a été envisagée. Dans les conditions habituelles, sans solvant, à 120°, l'isothiocyanate de méthyle réagit avec l'énamine **2**, pour donner le dérivé méthylthiocarbamoylé méthylénique **12**, mais l'énamine **3** ne donne aucun produit. D'autre part, aucune réaction de ces deux isomères n'a lieu avec les isothiocyanates d'éthyle et de phényle. De plus, il n'a pas été possible d'obtenir des dérivés thiospiranniques par réaction des dérivés carbamoylés **6** ou **7** avec les isothiocyanates de méthyle, d'éthyle et de phényle.

La structure de ces dérivés spiranniques, **8**, **9**, **10** et **11** est confirmée par l'analyse élémentaire et par les indications des spectres de RMN (dans CD_3CO_2D) dont la principale est la présence, à δ entre 3,55 et 3,7, d'un singulet du $-CH_2-$ du cycle pyrimidinique. A titre d'exemple, on donne les caractéristiques des différents protons des composés **8** *a* et **11** *a*. Pour le spiranne **8** *a* : δ = 3,7 s ($-CH_2-$) et δ = 3,05 s (NCH_3) du cycle pyrimidinique, δ = 3,1 s (2 NCH_3 équivalents) du cycle triazinique et un massif à δ = 7 à 7,6 (2 C_6H_5) des deux hétérocycles. Pour le spiranne **11** *a* : δ = 3,55 s ($-CH_2-$), δ = 2,6 s et 3,1 s (2 NCH_3 non équivalents) du cycle pyrimidinique, δ = 3,15 s et 3,25 s (2 NCH_3 non équivalents), δ = 7 à 7,6 m (C_6H_5) du cycle triazinique.

La réactivité spéciale du méthylène des énamines **2** et **3** (formation d'un carbanion très sensible aux réactifs électrophiles) explique les réactions qui viennent d'être signalées. En particulier, elle rend compte de la formation des dérivés spiranniques ainsi que de celle des diaryl-1.3 diméthyl-5.5 diméthylamino-6 ou pipéridino-6 hydro-uraciles ([5]), à partir de deux moles d'isocyanates d'aryle et des énamines β-disubstituées, telles que les N,N-diméthylamino-1 ou pipéridino-1 isobutènes.

Ces recherches relatives aux dérivés de l'acide isocyanurique ainsi que d'autres, qui seront publiées ultérieurement, montrent que l'on peut obtenir des produits assez facilement accessibles, pouvant avoir des applications particulières, en raison de la présence simultanée des enchaînements triaziniques et pyrimidiniques sur la même molécule.

PRODUITS. — *Acylméthylène*-2 *diméthyl*-1.3 *phényl*-5 *dioxo*-4.6 *perhydrotriazines*-1.3.5, **4**. — Acétyl, $C_{14}H_{15}N_3O_3$, F_{inst} 185° (éther de pétrole), **4** *a*. Chloracétyl, $C_{14}H_{14}N_3O_3Cl$, F_{inst} 194° (benzène + éther de pétrole), **4** *b*. Benzoyl, $C_{19}H_{17}N_3O_3$, F_{inst} 178° (acétone), **4** *c*.

Acylméthylène-4 *diméthyl*-1.3 *phényl*-5 *dioxo*-2.6 *perhydrotriazines*-1.3.5, **5**. — Acétyl, $C_{14}H_{15}N_3O_3$, F_{inst} 155° (éther de pétrole), **5** *a*. Chloracétyl, $C_{14}H_{14}N_3O_3Cl$, F_{inst} 164° (acétone), **5** *b*. Benzoyl, $C_{19}H_{17}N_3O_3$, F_{inst} 195° (acétone), **5** *c*.

N-Arylcarbamoylméthylène-2 *diméthyl*-1.3 *phényl*-5 *dioxo*-4.6 *perhydrotriazines*-1.3.5, **6**. — Phényl, $C_{19}H_{18}N_4O_3$, F_{inst} 310° (dioxanne), **6** *a*. *p*-Tolyl, $C_{20}H_{20}N_4O_3$, F_{inst} 256° (toluène), **6** *b*. *p*-Chlorophényl, $C_{19}H_{17}N_4O_3Cl$, F_{inst} 228° (dioxanne), **6** *c*.

N-Phénylcarbamoylméthylène-4 *diméthyl*-1.3 *phényl*-5 *dioxo*-2.6 *perhydrotriazine*-1.3.5, $C_{19}H_{18}N_4O_3$, F_{inst} 270° (EtOH), **7**.

(*Aryl*-1′ *alkyl*-3′ *ou dialkyl*-1′.3′ *dioxo*-2′.6′ *perhydropyrimidine*) *spiro*-4′.2 (*diméthyl*-1.3 *phényl*-5 *dioxo*-4.6 *perhydrotriazines*-1.3.5), **8** et **10**. — Phényl-1′ méthyl-3′, $C_{21}H_{21}N_5O_4$, F_{inst} 248° (*i*-PrOH), **8** *a*. *p*-Tolyl-1′ méthyl-3′, $C_{22}H_{23}N_5O_4$, F_{inst} 226° (*i*-PrOH), **8** *b*. *p*-Chlorophényl-1′ méthyl-3′, $C_{21}H_{20}N_5O_4Cl$, F_{inst} 260° (toluène), **8** *c*. Diméthyl-1′.3′, $C_{16}H_{19}N_5O_4$, F_{inst} 270° (EtOH), **10**.

(*Aryl*-1′ *alkyl*-3′ *ou dialkyl*-1′.3′ *dioxo*-2′.6′ *perhydropyrimidine*) *spiro*-4′.4 (*diméthyl*-1.3 *phényl*-5 *dioxo*-2.6 *perhydrotriazines*-1.3.5), **9** et **11**. — Phényl-1′ méthyl-3′, $C_{21}H_{21}N_5O_4$,

F_{inst} 310° (*i*-PrOH), **9**. Diméthyl-1'.3', $C_{16}H_{19}N_5O_4$, F_{inst} 222° (*i*-PrOH), **11** *a*. Diéthyl-1'.3', $C_{18}H_{23}N_5O_4$, F_{inst} 210° (*i*-PrOH), **11** *b*. Diallyl-1'.3', $C_{20}H_{23}N_5O_4$, F_{inst} 183° (*i*-PrOH), **11** *c*.

N-Méthylthiocarbamoylméthylène-2 *diméthyl*-1.3 *phényl*-5 *dioxo*-4.6 *perhydro-triazine*-1.3.5, $C_{14}H_{16}N_4O_2S$, F_{inst} 194° (*i*-PrOH), **12**.

(*) Séance du 28 mars 1977.

(1) A. Etienne, G. Lonchambon et J. Roques, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 563.
(2) A. Etienne, G. Lonchambon et P. Giraudeau, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 785.
(3) A. Etienne, B. Bonte, G. Lonchambon et J. Roques, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 969.
(4) A. Etienne, G. Lonchambon et P. Giraudeau, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 659.
(5) A. K. Bose et G. Mina, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 812.

Laboratoire de Chimie industrielle,
Conservatoire national
des Arts et Métiers,
292, *rue Saint-Martin,*
75141 *Paris Cedex* 03.

CHIMIE BIOLOGIQUE. – *Étude physicochimique de l'amphotéricine* B *en milieu alcalin par diffusion Rayleigh, dichroïsme circulaire et absorption.* Note (*) de **Gaston Dupont, Hubert Rinnert** et **Jean Lemâtre**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'évolution des solutions aqueuses d'amphotéricine B (fungizone) dans le domaine des pH alcalins (entre 7 et 11,2) est étudiée par trois méthodes : diffusion Rayleigh de la lumière, absorption et dichroïsme circulaire.

Changes of chiroptical and diffusional (Rayleigh) characteristics of aqueous solutions of an heptaen antifungic: amphotericin B *are studied in function of* pH, *from* 7 *to* 11.2.

The aggregative form (M 2×10^{-6}) *in neutral solution changes with two-fold increase of gyration radius of the micelle between* pH 9 *and* pH 10.

Then up to pH 10.5, *the micelles are dissociated with disappearance of the exciton couplet characteristic of the neutral aqueous solution of amphotericin* B.

Return to neutrality of the basic solution (pH 11.2) *restores the major amount of the physico-chemical features of the neutral solution.*

The changes are reversible.

L'amphotéricine B est un antifongique élaboré par certains *Streptomyces* ([1]). Elle est principalement formée d'une macrolactone heptaénique sur laquelle est fixé, par une liaison glycosidique, un amino-sucre : la mycosamine ([2]). Son mode d'action est essentiellement membranaire (action au niveau des membranes cellulaires contenant des stérols) [([3]), ([4]), ([5])]. Dans un travail précédent ([6]), nous avons montré que l'amphotéricine B, dispersée en milieu aqueux, est organisée en micelles stéréorégulées; à cette organisation correspondent des propriétés optiques particulières :

– les solutions aqueuses d'amphotéricine B ne suivent pas la loi de Beer-Lambert, ce qui est caractéristique d'une agrégation;

– le dichroïsme circulaire excitonique est très intense, centré à 333 nm, et révélateur d'une interaction multimoléculaire.

L'influence des solvants organiques hydrophiles (par exemple l'éthanol) sur les solutions aqueuses d'amphotéricine B se traduit, à partir d'un certain taux, par la dispersion des micelles. Corrélativement, il se produit une évolution spectrale :

– affaiblissement rapide du dichroïsme circulaire excitonique;

– diminution parallèle du maximum d'absorption à 328 nm et augmentation des pics à grande longueur d'onde (408, 385 et 365 nm). Le spectre d'absorption dans ces conditions ressemble alors à celui des heptaènes conjugués du type caroténoïdes ([7]). Étant donné le caractère amphotère de cette molécule et la diminution de l'activité antibiotique lorsque le pH augmente [([8]), ([9])], il nous a paru intéressant d'examiner l'évolution de ces solutions en milieu basique.

La « Fungizone Squibb » (lots C 3-90 et C 3-91) est la forme pharmacologique de l'amphotéricine B associée au desoxycholate de sodium et à une petite quantité de phosphates sodiques. Les solutions 10^{-4} M sont préparées dans un tampon Tris [tris (hydroxymethyl) aminométhane] 2.10^{-3} M, pH 9. Leur pH est ajusté à la valeur choisie par addition d'acide chlorhydrique ou de soude 0,1 N. Cette concentration en Tris a été choisie afin d'éviter la précipitation de l'amphotéricine B provoquée par les solutions de force ionique plus élevée. La masse des particules en suspension a été déterminée par diffusion de la

lumière à l'aide d'un photogoniodiffusomètre « Fica 50 ». Les mesures de diffusion Rayleigh sont exploitées selon la méthode des diagrammes de Zimm ([10]). Les spectres de dichroïsme circulaire sont obtenus sur un dichrographe « Mark III Jouan-C.N.R.S. » ([11]). L'absorption est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre « Beckman DK 2 A ».

Dans le tableau suivant, nous avons porté les valeurs des différents paramètres en fonction du pH des solutions. M_p est la masse moléculaire et R_g le rayon de giration (Å) de l'agrégat. $\Delta\varepsilon$ est l'intensité dichroïque totale entre le maximum positif et le minimum négatif; ε_{328} représente l'absorption molaire à la longueur d'onde de 328 nm. Les résultats donnés pour $\Delta\varepsilon$ et ε_{328} correspondent à des solutions de concentration en amphotéricine B de 10^{-4} M et exprimés en cm^{-1} litre/mole.

TABLEAU

pH	M_p	R_g	$\Delta\varepsilon$	ε_{328} (10^3)
7,4	$2,6 \cdot 10^6$	735	2 500	112
8,4	$1,74 \cdot 10^6$	850	2 600	110
8,6	$1,6 \cdot 10^6$	910	2 300	105
9,5	$1,9 \cdot 10^6$	1 700	1 700	96
10,0	$2,2 \cdot 10^6$	1 800	950	75
10,5	0,35	Non mesurable	900	65
11,0	0,04	Non mesurable	(40)	25

Nous constatons que jusqu'à pH 10, la masse apparente de l'agrégat reste voisine de $2 \cdot 10^6$ dalton puis diminue rapidement. Le rayon de giration des micelles augmente notablement entre pH 9 et pH 10, puis décroît rapidement; au-delà, cette évolution est alors parallèle à celle de la masse.

Le maximum d'absorption à 328 nm diminue sensiblement à partir de pH 9,5 et le système d'absorption à partir de pH 11 tend à ressembler à celui obtenu en milieu hydro-alcoolique à plus de 50 % d'éthanol ([12]).

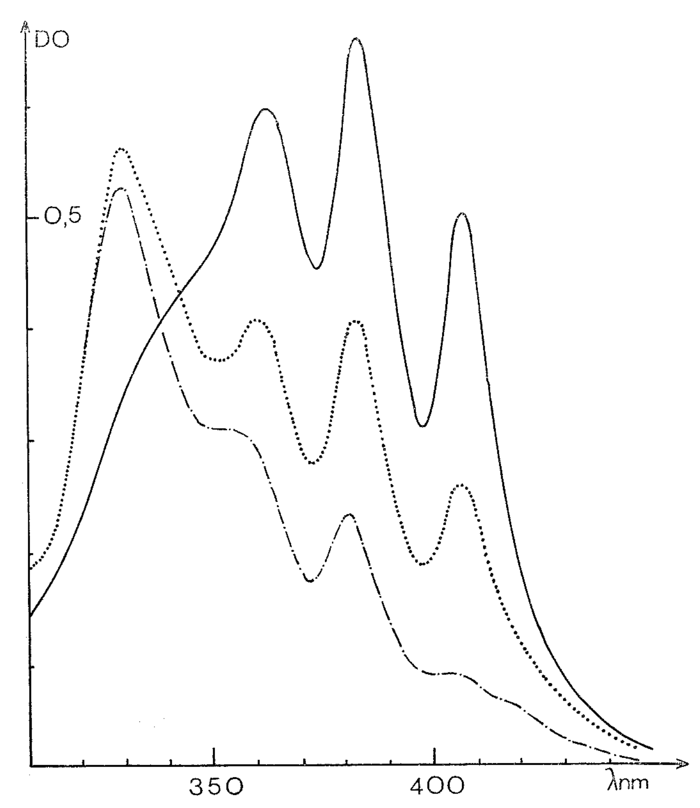
L'intensité dichroïque évolue de la même manière et l'exciton très intense correspondant au maximum d'absorption à 328 nm n'existe plus à pH 11.

A pH 10, l'interaction excitonique est sensiblement diminuée. Si l'on se réfère à la théorie excitonique du dichroïsme circulaire, la force rotationnelle centrée sur λ_0 est donnée par la relation

$$R = \frac{\pi}{\lambda_0} \vec{R}_{12} \cdot (\vec{\mu}_1 \wedge \vec{\mu}_2)$$

en fonction des moments de transitions électriques $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ deux molécules voisines distantes de $\vec{R}_{12}$ dans leur association polymérique [([10]), ([12])]. On peut alors en déduire que l'arrangement des molécules d'amphotéricine B au sein de l'agrégat a également varié, soit dans le sens d'une diminution de l'angle entre deux moments de transition électriques voisins, soit dans une variation de la distance entre deux molécules voisines. L'ensemble de ces mesures permet de constater que, pour l'amphotéricine B en solution aqueuse, l'agrégat passe d'une forme plus compacte à une forme plus expansée à partir de pH 9; puis se dissocie à un pH supérieur à 10. Il convient de signaler que l'évolution observée est globalement réversible dans le domaine de pH étudié (*fig.*). Donc les phéno-

mènes ne peuvent être attribués à une dégradation de la molécule ou à une ouverture de la lactone. Par exemple, la solution à pH 11,2 ne diffusant plus la lumière et présentant un faible D.C., ramenée à pH 7, restitue en 24 h plus de 50 % des mesures faites à ce pH.



Amphotéricine B : variation du spectre d'absorption de la solution aqueuse à pH 11,2 et après neutralisation pH 7 ($c = 10^{-4}$ M cuves de 0,1 cm). ———, solution d'amphotéricine B, 10^{-4} M, pH 11,2 (ne diffuse pas la lumière); ...., immédiatement après neutralisation; —•—•—, 72 h après neutralisation (importante diffusion de la lumière).

Conclusions. — Les agrégats, dont la masse moléculaire moyenne est de 2.10^6 dans les solutions aqueuses (10^{-5} M) au voisinage de la neutralité, se transforment : le rayon de giration passe de 730 à 1 800 Å entre pH 7,4 et pH 10. Ensuite, à partir de pH 10,5, il se produit un phénomène de dissociation, accompagné de la disparition presque complète du couplet excitonique caractéristique du DC de l'amphotéricine B en solution aqueuse neutre. L'absorption évolue simultanément par diminution du sommet à 328 nm et exaltation de ceux apparaissant à plus grande longueur d'onde. La neutralisation de la solution à pH 11,2 où l'amphotéricine B n'est que faiblement associée, conduit à la restitution de la plus grande partie des caractéristiques physicochimiques de la solution neutre, ce qui traduit la réversibilité des transformations observées.

(*) Séance du 4 avril 1977.

([1]) J. Asselineau et J. P. Zalta, *Les Antibiotiques*, Herman, Paris, 1973.

([2]) P. Ganis, G. Avitabilile, W. Mechlinski et C. P. Schaffner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 4560.

([3]) B. de Kruijff, W. J. Gerritsen, A. Oerlemans, R. A. Demel et L. L. M. van Deenen, *Biochem. Biophys. Acta*, 339, 1974, p. 30.

([4]) B. de Kruiffj, W. J. Gerritsen, A. Oerlemans, R. A. Demel, P. M. V. van Kijck et L. L. M. van Deenen, *Biochem. Biophys. Acta*, 339, 1974, p. 44.

([5]) B. de Kruijff et R. A. Demel, *Biochem Biophys. Acta*, 339, 1974, p. 57.

([6]) H. Rinnert, G. Dupont, J. Lemâtre et C. Thirion, *Biopolymers*, 1977 (à paraître).

([7]) O. Isler, *Carotenoids*, Birkhaüser Verlag Basel und Stuttgart, 1971.

([8]) A. W. Norman, R. A. Demel, B. de Kruijff, W. S. M. Geurts, van Kessel et L. L. M. van Deenen, *Biochem. Biophys. Acta*, 290, 1972, p. 1.

([9]) J. M. T. Hamilton-Miller, *Bact. Reviews*, 37, 1973, p. 106.

([10]) B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, 18, 1948, p. 380.

([11]) Les mesures de D.C. ont été réalisées au Laboratoire de Dichroïsme de l'I.S.I.N. 54400 Vandœuvre.

([12]) J. Lemâtre et H. Moulki, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 481.

([13]) I. Tinoco Jr., *Rad. Res.*, 20, 1963, p. 133.

([14]) J. Brahms, dans *Fundamental Aspects and Recent Developments in* ORD *and* CD, F. Ciardelli et P. Salvadori, éd., Heyden and Son Ltd, London, 1973, p. 307.

G. D. :

Laboratoire de Biophysique,
Université de Nancy I,
C.O. n° 140,
54037 *Nancy;*

H. R. :

Laboratoire de Physique expérimentale,
Université de Nancy I,
C.O. n° 140,
54037 *Nancy;*

J. L. :

U. E. R. des sciences pharmaceutiques
et biologiques,
5, *rue Albert-Lebrun,*
B.P. n° 403,
54037 *Nancy.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'existence de quatre phases cristallines du* CCl_4 *à la pression atmosphérique*. Note (*) de **Jean-Pierre Dumas**, présentée par M. Jean Wyart.

On étudie les ruptures de métastabilité du CCl_4 pris sous des volumes différents. Avec les plus petits (micron cube) on met en évidence, outre les deux phases cristallines stables et la phase cristalline métastable déjà connues, une quatrième phase cristalline. On donne les températures des transformations possibles entre les cinq phases liquide ou cristallines ainsi que les enthalpies molaires correspondantes.

The metastability breakdown of CCl_4 *is studied with different volumes. With volumes about a few cubic-micron the existence of a fourth crystalline phase is shown, outside the two stable crystalline phases and the metastable crystalline phase already known. The temperatures of the possible transformations between these phases and the corresponding molar enthalpies are given.*

On sait d'après les travaux de différents auteurs [par exemple (1)] que le CCl_4 possède plusieurs phases cristallines. Il est alors intéressant d'étudier la métastabilité de ce corps en recherchant par une diminution des volumes des échantillons, comment les retards

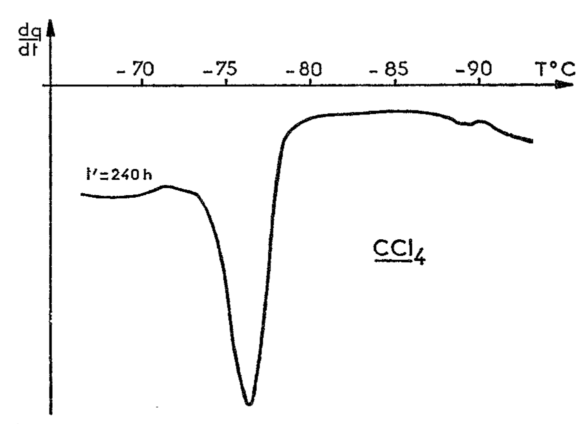


Fig. 1. — Thermogramme obtenu au cours du refroidissement d'une émulsion de CCl_4.

aux transformations influent sur la nature et l'ordre de succession de ces transformations. Nous étudierons des volumes de l'ordre du millimètre cube puis de l'ordre du micron cube, ces derniers obtenus en dispersant le CCl_4 liquide dans un support émulsionnant (glycérol + sorbitol + laurylsulfate de Na). Comme pour d'autres émulsions obtenues avec le même support émulsionnant (2), les émulsions de CCl_4 ne sont pas très stables car si on les conserve à température ambiante pendant une durée t' après un mixage à $t' = 0$, les gouttes grossissent passant d'un diamètre $< 1\ \mu$ pour $t' = 0{,}5$ h à un diamètre de l'ordre de $2\ \mu$ pour $t' \geqq 200$ h.

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE. — Pour détecter le changement de phases nous allons mesurer la quantité de chaleur qui l'accompagne. Pour cela nous avons utilisé l'analyse enthalpique différentielle réalisée sur le calorimètre DSC 2 « Perkin-Elmer ». Pour adapter cette technique récente à l'étude de la métastabilité nous avons dû montrer (3)

comment à partir du thermogramme obtenu (puissance de compensation dq/dt en fonction de la température) au refroidissement d'une émulsion on pouvait déterminer l'intervalle de température des transformations (T_o, T_e) ainsi que la température plus probable de changement de phases T* température où les transformations sont les plus nombreuses. Il a été montré par ailleurs [(4), (5)], quelle est, au réchauffement, la forme du signal traduisant une transformation à température fixe (fusion ou transformation allotropique) d'un corps pur et comment on devait délimiter le signal pour obtenir une aire proportionnelle à la quantité de chaleur totale absorbée.

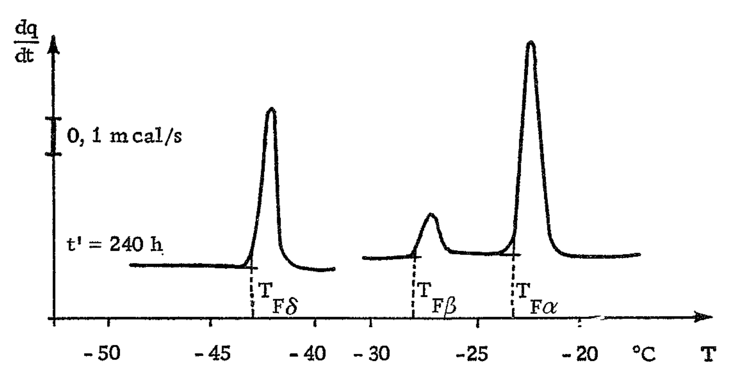


Fig. 2. — Thermogramme obtenu au cours du réchauffement d'une émulsion de CCl_4 refroidie jusqu'à −160°C.

Résultats. — *Volumes de l'ordre du millimètre cube* (volume de la cellule de mesure). — Au cours du refroidissement nous constatons l'existence de trois signaux, ce qui suggère l'apparition de trois variétés cristallines du CCl_4 que nous noterons CCl_4 α, CCl_4 β et CCl_4 γ. Par analyse des thermogrammes on a pu identifier les différentes transformations. Ainsi le signal à −27,8°C en moyenne correspond à la transformation liquide → CCl_4 β, le signal à −39°C en moyenne correspond à la transformation CCl_4 β → CCl_4 α et le signal à −53,5°C en moyenne correspond à la transformation CCl_4 α → CCl_4 γ. Au cours du réchauffement, nous obtenons deux signaux correspondant à des transformations à température fixe : à $T_{F\gamma} = -47{,}2°C$ on a la transformation CCl_4 γ → CCl_4 α et à $T_{F\alpha} = -23{,}0°C$ la transformation CCl_4 α → liquide. On en déduit que le CCl_4 β est métastable. De plus si nous ne refroidissons que jusque vers −30°C, nous obtenons la fusion du CCl_4 β à −27,6°C. Ces résultats confirment des résultats obtenus par ailleurs [(6), (11)] et ces phases ont été identifiées par (1). Signalons que le rapport des aires des signaux à $T_{F\gamma}$ et $T_{F\alpha}$ permet de calculer l'enthalpie molaire de transformation à $T_{F\gamma}$ ($\mathscr{L}_{\gamma\to\alpha}$) en fonction de celle à $T_{F\alpha}$ ($\mathscr{L}_{\alpha}$).

Volumes de l'ordre du micron cube (émulsions). — Nous avons étudié des émulsions de CCl_4 conservées à température ambiante pendant différentes durées t'. Dans chaque cas nous constatons au refroidissement l'existence d'un seul signal comme celui de la figure 1 ($t' = 240$ h).

Comme on l'a déjà signalé au cours de l'étude de produits dispersés dans le même support émulsionnant (2), si t' augmente, il y a une déformation du signal entraînant une élévation de la température T*. Pour le CCl_4 cette élévation est assez importante puisque T*

passe de $-83{,}7^\circ C$ à $-75{,}4^\circ C$ en 240 h. Quand l'émulsion est pratiquement stabilisée ($t' = 240$ h) l'intervalle de température de la transformation est tel que

$$T_o = -72{,}3 \pm 0{,}5^\circ C, \qquad T_e = -78{,}8 \pm 0{,}5^\circ C \qquad \text{et} \qquad T^* = -75{,}4 \pm 0{,}5^\circ C.$$

Si nous ne refroidissons que jusque vers $-90^\circ C$, on constate au réchauffement suivant l'apparition du seul pic à $T_{F\alpha} = -23{,}3 \pm 0{,}4^\circ C$. Ceci montre que le signal enregistré au refroidissement correspond à la transformation liquide $\rightarrow CCl_4\ \alpha$ et donc que l'ordre d'apparition des phases n'est pas le même que celui obtenu avec les volumes de l'ordre du millimètre cube. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus avec des brouillards de CCl_4 (7).

Toutefois si nous refroidissons jusque vers $-160^\circ C$ et bien que l'on ne décèle rien sur les thermogrammes tant au refroidissement qu'au réchauffement jusque vers $-50^\circ C$, on enregistre au réchauffement au-delà de $-50^\circ C$ un thermogramme comme celui de la figure 2 présentant trois signaux traduisant des transformations à des températures fixes $T_{F\delta} = -42{,}7^\circ C$, $T_{F\beta} = 27{,}6^\circ C$ et $T_{F\alpha} = -23{,}3^\circ C$. Si nous constatons bien l'apparition du $CCl_4\ \beta$ et du $CCl_4\ \alpha$ on doit supposer l'existence d'une quatrième variété cristalline, elle aussi métastable (5), le $CCl_4\ \delta$.

On a pu montrer expérimentalement (5) que se produisaient des transformations $CCl_4\ \alpha \rightarrow CCl_4\ \delta$ au-delà de $-120^\circ C$. Toutefois ces transformations pouvant se produire dans un large intervalle de température (de $-120^\circ C$ à une température inférieure ou égale à $-190^\circ C$) sont peu nombreuses par degré Celsius de température et ainsi ne sont pas visibles directement sur le thermogramme. Elles ont été détectées par une méthode déjà décrite (3) consistant à refroidir jusqu'à une température T, à réchauffer et à utiliser les aires des signaux proportionnelles au nombre de gouttes transformées à la température T.

Il est possible de montrer expérimentalement (5) qu'à la température $T_{F\delta} = -42{,}7^\circ C$ se produit la transformation $CCl_4\ \delta \rightarrow CCl_4\ \beta$. En outre, à la condition de ne réchauffer qu'à une température θ telle que $T_{F\delta} < \theta < T_{F\beta}$, on peut observer au cours du refroidissement suivant, les transformations $CCl_4\ \beta \rightarrow CCl_4\ \delta$ qui ont lieu dans l'intervalle ($-60{,}5^\circ C$, $-68{,}5^\circ C$) avec une température plus probable de $-64{,}0^\circ C$.

Ajoutons que par des méthodes déjà décrites [(5), (8)] consistant à faire varier les unes par rapport aux autres les aires des signaux obtenus au réchauffement à $T_{F\delta}$, $T_{F\beta}$ et $T_{F\alpha}$ on a pu déterminer les enthalpies molaires des transformations $CCl_4\ \delta \rightarrow CCl_4\ \beta$ ($\mathscr{L}_{\delta\rightarrow\beta}$) et $CCl_4\ \beta \rightarrow$ liquide ($\mathscr{L}_\beta$) par rapport à $\mathscr{L}_\alpha$ enthalpie molaire de la transformation $CCl_4\ \alpha \rightarrow$ liquide dont la valeur est donnée dans la littérature (9). En récapitulant les résultats on obtient le tableau suivant :

Transformation	Température (°C)	Chaleur molaire de transformation (kcal/mole)
$\alpha \rightarrow$ liq.	$T_{F\alpha} = -23{,}3 \pm 0{,}4$	$\mathscr{L}_\alpha = 0{,}610$ (9)
$\beta \rightarrow$ liq.	$T_{F\beta} = -27{,}6 \pm 0{,}4$	$\mathscr{L}_\beta = 0{,}44 \pm 0{,}02$
$\delta \rightarrow \beta$	$T_{F\delta} = -42{,}7 \pm 0{,}3$	$\mathscr{L}_{\delta\rightarrow\beta} = 1{,}34 \pm 0{,}06$
$\gamma \rightarrow \alpha$	$T_{F\gamma} = -47{,}2 \pm 0{,}3$	$\mathscr{L}_{\gamma\rightarrow\alpha} = 1{,}17 \pm 0{,}04$

Signalons que les valeurs de $\mathscr{L}_\beta$ et $\mathscr{L}_{\gamma\rightarrow\alpha}$ sont en bon accord avec des valeurs trouvées par ailleurs [(6), (10)].

CONCLUSION. — Nous avons constaté, qu'au cours d'un refroidissement l'ordre d'apparition des phases cristallines dépend du volume. De plus on met en évidence, avec les plus petits volumes (micron cube) l'existence de quatre phases cristallines dont deux métastables (une seule étant connue jusqu'à présent) qui peuvent se transformer l'une dans l'autre.

(*) Séance du 18 avril 1977.

([1]) R. RUDMAN et B. POST, *Science*, 154, 1966, p. 1009.
([2]) J.-P. DUMAS, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 257.
([3]) J.-P. DUMAS, D. CLAUSSE et F. BROTO, *Thermochimica Acta*, 13, 1975, p. 261.
([4]) A. P. GRAY, *Analytical Calorimetry*, Plenum Press, New York, 1, 1968, p. 209.
([5]) J.-P. DUMAS, *Thèse Doctorat d'État*, 1976, Pau.
([6]) A. P. GRAY, *Instrument News*, The Perkin Elmer Corporation Norwalk Conn., 17, 3, 1970.
([7]) D. G. THOMAS et L. A. K. STAVELEY, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4569.
([8]) J.-P. DUMAS, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 549.
([9]) A. WEISSBERGER, E. S. PROSKAUER, J. A. RIDDICK et E. E. TOOPS, *Organic Solvents Interscience*, Publi. Inc., New York, 1955.
([10]) J. G. ARENTSEN et J. C. VAN MILTENBURG, *J. Chem. Thermodynamics*, 4, 1972, p. 789-791.
([11]) J.-P. BADIALI, J. BRUNEAUX-POULLE et A. DEFRAIN, *J. Chim. Phys.*, 73, 1, 1976, p. 113-114.

Université de Pau
et des Pays de l'Adour,
Institut universitaire
de Recherche scientifique,
Laboratoire de Thermodynamique,
avenue Philippon,
B.P. n° 523 « Pau-Université »,
64010 *Pau.*

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Sur le calcul des volumes molaires partiels à partir de la densité exprimée en fonction de la concentration molaire d'un constituant, et la notion générale de grandeur partielle.* Note (*) de **Théophile Yvernault, Jean-Claude Bollinger** et **Germaine Yvernault**, présentée par M. Georges Champetier.

Des formules simples permettent le calcul rigoureux du volume molaire partiel des constituants d'un système binaire lorsque la densité est exprimée en fonction d'une concentration molaire. Le calcul s'applique aussi à un soluté dissous dans un solvant quelconque, même moléculairement mal défini (polymère). La notion de grandeur partielle est étendue à des mélanges de produits homogènes quelconques.

Partial molar volume of a component 2 in a solution is rigorously given by $\bar{V}_2 = (M_2 - \rho')/(\rho - C\rho')$ *where* M_2 *is molecular weight of* 2, ρ *density*, C *concentration (mole of* 2 *per volume unity) and* ρ' *is the derivative* $d\rho/dc$. *This expression applies with any solvent: pure, mixture or molecularly not well defined (e. g., polymer). If* M_1 = *molecular weight of solvent* 1, *its partial molar volume is* $\bar{V}_1 = M_1/(\rho - C\rho')$. *Referring to the mass unity, the notion of partial quantity is generalized for a mixture of any homogeneous substances, pure or not, with molecular weight defined or not.*

La détermination des volumes partiels à partir de la densité est effectuée en général au moyen de calculs assez compliqués ou approximatifs, alors qu'il existe des formules simples et rigoureuses comme nous allons l'établir.

DENSITÉ FONCTION LINÉAIRE DE LA CONCENTRATION (SYSTÈME BINAIRE). — Soient 1 et 2 les deux constituants de masses molaires M_1 et M_2, ρ la densité (masse volumique) de la solution à température constante

$$\rho = \alpha + \beta C;$$

α et β constantes, C concentration de 2 en moles par unité de volume.

Si le volume V contient n_1 moles de 1 et n_2 moles de 2 :

$$V = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{\rho}, \qquad C = \frac{n_2 \rho}{n_1 M_1 + n_2 M_2}.$$

En éliminant ρ et C entre ces trois relations on obtient :

$$V = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 - n_2 \beta}{\alpha},$$

d'où pour les volumes molaires partiels $\bar{V}_1$ et $\bar{V}_2$

$$\bar{V}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{n_2} = \frac{M_1}{\alpha}, \qquad \bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{n_1} = \frac{M_2 - \beta}{\alpha};$$

α est l'ordonnée à l'origine de la droite $\rho = \alpha + \beta C$ et β sa pente.

Volume molaire apparent. — $\bar{V}_2$ est rigoureusement égal au volume molaire apparent φ_2 de 2 dans le cas où $\alpha = \rho_1$ densité de 1, et dans ce cas seulement. En effet

$$\varphi_2 = \frac{1}{n_2}\left(V - n_1 \frac{M_1}{\rho_1}\right) = \frac{1}{n_2}\left(\frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 - n_2 \beta}{\alpha} - n_1 \frac{M_1}{\rho_1}\right).$$

En égalant φ_2 et $\overline{V}_2$ on trouve bien $\alpha = \rho_1$.

Si α diffère de ρ_1 : $\alpha = \rho_1 (1+\varepsilon)$, on obtient :

$$\varphi_2 - \overline{V}_2 = \frac{n_1}{n_2} \frac{M_1}{\alpha} \varepsilon,$$

différence qui devient infinie quand C tend vers zéro, ce qui n'a d'ailleurs pas de signification physique car la droite $\rho = \alpha + \beta C$ ne se prolonge pas jusqu'à $C = 0$ quand α est différent de p_1.

Grandeurs molaires partielles constantes. — On établit très facilement que dans un système binaire quand une grandeur molaire partielle quelconque $\overline{X}_1$ (volume, enthalpie, ...) est constante l'autre l'est également, à partir de la relation

$$X = n_1 \overline{X}_1 + n_2 \overline{X}_2.$$

En particulier si un volume molaire partiel est constant, l'autre l'est également et ρ est fonction linéaire de C avec $\alpha = M_1/\overline{V}_1$ et $\beta = M_2 - M_1 \overline{V}_2/\overline{V}_1$.

Dans ce cas, on peut penser que l'addition de soluté modifie peu la solvatation et la structure du solvant.

L'exemple suivant, extrait d'un travail récent ([1]), permet de comparer la valeur $\overline{V}_2 = (M_2 - \beta)/\alpha$ ainsi obtenue et la valeur $\overline{V}'_2$ calculée par les auteurs pour les « volumes molaires apparent et partiel ». En fait, comme α et ρ_1 ne sont pas rigoureusement identiques, les volumes molaires apparent et partiel ne le sont pas non plus.

TABLEAU

Solutions de NaI ($M_2 = 149{,}89$) *dans le formamide* (ρ, g/cm³; C, moles/l)

t (°C)	Meilleures équations ([1])	$\overline{V}_2$ (cm³)	$\overline{V}'_2$ (cm³) ([1])
25..............	$\rho = 1{,}130\,3 + 0{,}102\,16\,C$	42,281	42,3
35..............	$\rho = 1{,}122\,0 + 0{,}102\,96\,C$	41,881	41,8
45..............	$\rho = 1{,}113\,7 + 0{,}103\,76\,C$	41,474	41,5

VOLUME MOLAIRE PARTIEL DANS LE CAS GÉNÉRAL. — *Système binaire.* — Les expressions précédentes de $\overline{V}_1$ et $\overline{V}_2$ sont exactes pour toute portion rectiligne de la courbe $\rho = f(C)$ aussi petite soit-elle. Elles sont exactes aussi à la limite pour la tangente à la courbe. On trouve ainsi, compte tenu de la signification de α et β :

$$\overline{V}_1 = \frac{M_1}{\rho - C\rho'}, \qquad \overline{V}_2 = \frac{M_2 - \rho'}{p - C\rho'} \qquad \text{avec} \quad \rho' = \frac{d\rho}{dC};$$

β est en effet la pente de la tangente à la courbe $p = f(C)$ et α son ordonnée à l'origine.

Système quelconque. — Cette dernière expression de $\overline{V}_2$ est particulièrement intéressante car nous allons montrer qu'elle s'applique à un soluté 2 dissous dans un solvant quelconque : solvant pur, mélange de solvants, solvant mal défini moléculairement, tels que les polymères utilisés comme phase stationnaire en chromatographie gaz-liquide.

Considérons en effet la solution contenant n_2 moles de 2 dans un masse fixe m de 1 :

$$C = \frac{n_2 \rho}{m+n_2 M_2}, \qquad V = \frac{n_2}{C}, \qquad \overline{V}_2 = \frac{dV}{dn_2} = \frac{1}{C} - \frac{n_2}{C^2}\frac{dC}{dn_2}.$$

On remplace dC/dn_2 par son expression en fonction de ρ, ρ', et n_2 :

$$\frac{dC}{dn_2} = \frac{m\rho}{(m+n_2 M_2)^2} + \frac{n_2 \rho' (dC/dn_2)}{(m+n_2 M_2)},$$

d'où

$$\frac{dC}{dn_2} = \frac{m\rho}{(m+n_2 M_2)(m+n_2 M_2 - n_2 \rho')}.$$

On porte dans $\overline{V}_2$ cette valeur et on élimine n_2 et m en tenant compte de l'expression de C. On trouve bien

$$\overline{V}_2 = \frac{M_2 - \rho'}{\rho - C\rho'}.$$

Si 1 est un corps pur de masse moléculaire M_1 on en déduit $\overline{V}_1$ en rempaçant $\overline{V}_2$ par son expression dans $V = n_1 \overline{V}_1 + n_2 \overline{V}_2$, et on retrouve bien $\overline{V}_1 = M_1/(\rho - C\rho')$.

Application aux cas où le volume molaire apparent d'un soluté est fonction linéaire de $\sqrt{C}$. — Une telle relation

$$\varphi_2 = \lambda + \mu C^{1/2}, \qquad \lambda \text{ et } \mu \text{ constantes,}$$

est souvent vérifiée pour les solutions diluées d'électrolytes (2). Soit ρ_1 la densité du solvant 1 (quelconque, pur ou non). On obtient par un calcul classique (3) :

$$\rho = \rho_1 + (M_2 - \lambda\rho_1) C - \mu\rho_1 C^{3/2}.$$

La formule $\overline{V}_2 = (M_2 - \rho')/(\rho - C\rho')$ donne alors

$$\overline{V}_2 = \frac{2\lambda + 3\mu C^{1/2}}{2 - \mu C^{3/2}},$$

expression équivalente à celle indiquée par Harned et Owen (3).

Généralisation de la notion de grandeur partielle. — La notion de grandeur partielle peut s'appliquer à toutes les grandeurs extensives (volume, enthalpie) indépendamment de la structure moléculaire de la matière, en rempaçant dans la définition et les calculs les masses moléculaires par des masses constantes quelconques de chaque constituant. La seule condition est que les constituants et le mélange soient homogènes, chaque constituant pouvant être un corps pur, un mélange ou un produit moléculairement mal défini, solide, liquide ou gazeux.

La limite de la validité est la même que pour la notion d'homogénéité et elle est liée à la signification expérimentale de la dérivation : les corps se comporteront comme homogènes tant que les plus petits échantillons que l'on envisage de mettre en œuvre peuvent être considérés comme ayant une composition et une structure constante en ce qui concerne les phénomènes étudiés. La notion de grandeur partielle peut ainsi s'étendre à des émulsions, des suspensions et même à des solides finement pulvérisés et bien mélangés.

On peut en particulier prendre pour quantité fixe de chaque constituant l'unité de masse, par exemple le gramme [4]. Pour déterminer expérimentalement dans ce dernier cas la valeur d'une grandeur partielle que l'on peut appeler grandeur massique partielle $\overline{X}_2^{(m)}$ d'un constituant 2 dans un mélange homogène contenant plusieurs autres constituants, on peut se ramener à un système binaire en laissant fixes les proportions de ces autres constituants entre eux et considérer cet ensemble comme un constituant 1 unique.

On obtient alors facilement les deux grandeurs massiques partielles $\overline{X}_1^{(m)}$ et $\overline{X}_2^{(m)}$ en adaptant les méthodes classiques de détermination des grandeurs molaires partielles pour les systèmes binaires [4]. On considère pour cela la valeur x de X pour 1 g de mélange en fonction de la proportion z de 2 dans le mélange $z = m_2/(m_1+m_2)$, m_1 et m_2 masses de 1 et 2. On trouve $\overline{X}_2^{(m)} = x+(1-z)\,x'$ avec $x' = dx/dz$, puis $\overline{X}_1^{(m)} = x-zx'$. $\overline{X}_1^{(m)}$ et $\overline{X}_2^{(m)}$ sont les ordonnées des points où la tangente à la courbe $x = f(z)$ rencontre les droites $z = 0$ et $z = 1$.

Si le constituant 2 est un corps pur moléculairement bien défini, sa grandeur molaire partielle est : $\overline{X}_2 = M_2\,\overline{X}_2^{(m)}$.

Cette façon de procéder peut être intéressante pour l'étude du comportement d'un soluté dans un mélange de solvants et l'étude des solutions contenant des polymères.

(*) Séance du 25 avril 1977.

(1) P. Bruno, C. Gatti et M. Della Monica, *Electrochim. Acta*, 20, 1975, 533.

(2) O. Redlich et D. M. Meyer, *Chem. Rev.*, 64, 1964, p. 221.

(3) H. S. Harned et B. B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, 3rd éd., Reinhold, New York 1958, p. 358-359.

(4) G. N. Lewis et M. Randall, *Thermodynamics*, 2nd éd. rev., McGraw Hill, New York 1961, p. 205-209.

Laboratoire de Chimie générale
et analytique,
U.E.R. des Sciences,
123, *rue Albert-Thomas,*
87100 *Limoges.*

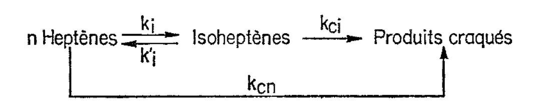
CATALYSE. — *Processus de désactivation d'une silice-alumine lors de l'isomérisation et du craquage d'une oléfine.* Note (*) de **Claude Portier, Gérard Thomas, Jean-François Le Page** et **Roger Montarnal**, présentée par M. Paul Laffitte.

Le processus de désactivation d'une silice-alumine de cracking catalytique a été étudié dans le cas de l'activation des heptènes linéaires. Les évolutions de l'isomérisation, du craquage et du transfert d'hydrogène, responsable de la formation de coke, ont été reliées à l'existence et à la transformation, sur le catalyseur frais, de sites très actifs, constitués soit par des sites acides forts, soit par des bisites et des polysites acides.

The deactivation process of a catalytic-cracking alumina-silica catalyst has been investigated in the case of n-heptenes activation. The evolution of isomerisation, cracking, and hydrogen transfer reaction responsible for the « coke » formation, have been related to the existence, and the transformation on the fresh catalyst, of highly active sites, constituted either by strong acid sites or by bi or poly acid sites.

L'étude de la désactivation des catalyseurs se révèle toujours très difficile. Nous avons cherché ici à caractériser l'évolution subie par les catalyseurs acides solides activant les réactions d'isomérisation et de craquage d'une oléfine. Le cas traité concerne les transformations d'un mélange, à l'équilibre thermodynamique des heptènes linéaires sur une silice-alumine amorphe de cracking catalytique, de rapport pondéral $SiO_2/Al_2O_3 = 87/13$, de surface spécifique 495 m^2/g, et de volume poreux 0,68 cm^3/g.

L'expérimentation a été réalisée à 350°C, en régime dynamique, avec 2.10^3 Pa d'heptènes dilués dans de l'azote de haute pureté. Nous nous sommes assurés de l'absence de limitations diffusionnelles externes ou internes. La transformation s'effectue selon une voie d'isomérisation et une voie de craquage donnant essentiellement les structures en C_3 et en C_4. L'expérience montre que le craquage s'effectue à la fois sur les formes normales et ramifiées quoique à des degrés divers; le schéma cinétique global est ainsi le suivant :



Les résultats obtenus, en faisant varier le temps de contact, sont donnés dans la figure 1, selon le diagramme classique présentant les rendements en fonction de la conversion ([1]). Seul le rendement pour l'ensemble des isomères a d'ailleurs été porté. La partie complémentaire, relative aux produits de craquage, s'en déduit immédiatement. A partir des catalyseurs frais (F_1, F_2, F_3) on observe, en maintenant fixes toutes les conditions opératoires, une baisse de la conversion et une diminution globale du craquage par rapport à l'isomérisation. Au bout de quelques heures les performances se stabilisent aux points S_1, S_2, S_3. Les rendements obtenus avec le catalyseur stabilisé en S_2 varient, en fonction du temps de contact, θ, selon la courbe S'_2 S_2 S''_2, très proche de la courbe S_1 S_2 S_3. L'évolution de la composition des produits craqués, ainsi que celle de la conversion et du taux de « coke » déposé sur le catalyseur, sont présentés dans la figure 2, dans le cas précis du trajet F_2 S_2 de la figure 1. La désactivation du catalyseur, caractérisée par la baisse de conversion et l'augmentation du coke déposé, provoque également une diminution de la fraction des oléfines de craquage qui est « hydrogénée ».

EXPLOITATION FORMELLE DES RÉSULTATS. — Sur la base du schéma cinétique présenté et en supposant un ordre un, par rapport à chaque partenaire des réactions élémentaires, une exploitation classique de la courbe S'_2 S_2 S''_2 obtenue en faisant varier θ, peut aisément être effectuée ([2]). Elle permet d'accéder aux 2 paramètres indépendants suffisants pour caractériser les voies de craquage et d'isomérisation schématisées dans le schéma ci-dessus.

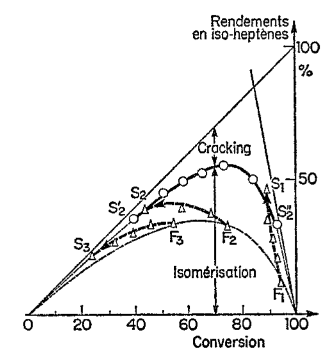


Fig. 1. — Rendements en fonction de la conversion :
F_1, F_2, F_3 : catalyseurs frais, utilisés selon le temps de contact θ = 8, 3 et 1,4.10³ s. (θ = *m*/D; *m*, masse de catalyseur en grammes; D = débit du *n*-heptène en grammes/seconde); F_1 S_1, F_2 S_2, F_3 S_3 : évolution des performances en fonction du temps d'expérimentation, à θ *constant*; S'_2 S_2 S''_2 : évolution des performances, en fonction de θ pour le catalyseur stabilisé en S_2.

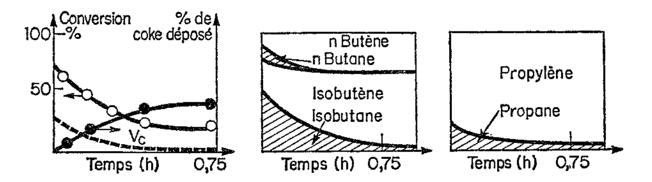


Fig. 2. — Évolution en fonction du temps d'expérimentation, de la composition des produits craqués (on a $\Sigma C_3 = \Sigma C_4$), de la conversion, du pourcentage de coke déposé sur le catalyseur et de la vitesse de dépôt de coke, v_C, (trajet F_2 S_2 de la figure 1).

Nous avons choisi : $\rho_i = k_{ci}/k_i$ et $\alpha = k_{cn}/k_{ci}$, le rapport $\rho_n = k_{cn}/k_i$ se déduisant des 2 premiers. On obtient ainsi pour le catalyseur stabilisé : α = 0,2 et ρ_i = 0,25. Si l'on considère maintenant les points F_1, F_2, F_3, relatifs au catalyseur frais, pour 3 temps de contact, le même type d'exploitation montre qu'ils appartiennent à une courbe définie par la même valeur de α, mais par ρ_i = 0,8.

Par ailleurs, on sait que la réaction d'hydrogénation des oléfines de craquage résulte de l'intervention d'un transfert d'hydrogène ([3]), qui s'effectue essentiellement ici entre les heptènes et l'isobutène. Elle s'écrit :

$$\text{heptènes} + \text{isobutène} \xrightarrow{k_t} \text{dioléfines} + \text{isobutane.}$$
$$\downarrow$$
$$\text{« coke »}$$

Les dioléfines formées sont connues pour être les précurseurs du « coke ». Il serait intéressant d'accéder à la constante k_t, mais la réaction est trop complexe pour pouvoir

déduire k_t des seuls résultats actuels et nous nous bornerons à caractériser l'importance du transfert par la fraction des oléfines de craquage qui sont hydrogénées. La vitesse de formation du coke se déduit, par dérivation, de la courbe d'accumulation de la figure 2.

En conclusion, on observe expérimentalement au cours de la désactivation :

– que l'importance du transfert d'hydrogène et la vitesse de formation de coke diminuent de façon analogue, jusqu'à une valeur nulle ou très faible, tandis que la conversion diminue vers une valeur non nulle;

– que la sélectivité du catalyseur évolue en faveur de l'isomérisation.

INTERPRÉTATION. – La réaction de transfert d'hydrogène implique une abstraction difficile d'ion hydrure sur les heptènes ([3]), ce qui exige des sites acides particulièrement « actifs », soit par leur force, soit par leur nature. Cette réaction étant bimoléculaire, on conçoit, par exemple, qu'elle puisse exiger la présence de 2 sites acides voisins, que l'on peut qualifier de bisite.

Le transfert s'effectue sur les sites forts ou les bisites (voire les polysites) du catalyseur neuf; mais il provoque, par la même, la formation sur ces sites, ou à leur voisinage, des produits de condensation de la dioléfine précurseur de coke. On sait que le « coke » est constitué par des molécules polyaromatiques condensées ([3]), qui ont donc un caractère basique et un grand encombrement stérique. Pour ces 2 raisons, les sites très actifs, intervenant au départ, « s'auto-désactivent », jusqu'à suppression du transfert et du cokage. Le nouveau catalyseur, obtenu au terme de cette désactivation possède un spectre d'acidité (ou d'activité) différent de celui du catalyseur frais. Il reste capable d'activer (plus faiblement certes), l'isomérisation et le craquage des oléfines, car ces réactions impliquent des étapes élémentaires plus faciles que l'abstraction d'un ion hydrure : formation aisée d'un carbocation à partir de l'oléfine, suivie de sa transformation, puis du retour à une ou des oléfines. La diminution de sélectivité vers le craquage peut s'interpréter par la modification du spectre de force d'acidité. Mais on peut également penser que le réarrangement intramoléculaire de l'isomérisation implique 1 seul site, tandis que le craquage exigerait la proximité de 2 sites, tant pour la coupure du carbocation, que pour la chimisorption des 2 entités issues de cette coupure. On conçoit donc que la formation de coke affecte préférentiellement le craquage. On est ainsi amené à distinguer les réactions faciles impliquant 1 seul site, et celles, plus difficiles, impliquant 2 sites. Les 2 adjectifs sont employés selon leur sens grammatical classique, mais leur signification doit sans doute s'inscrire dans le cadre des concepts dégagés par Boudart pour la catalyse sur métaux ([4]).

En dehors de ces aspects fondamentaux, la mesure de la fraction hydrogénée des oléfines de craquage, apparaît comme une réaction test permettant de suivre simplement et avec précision le processus de désactivation.

(*) Séance du 18 avril 1977.

([1]) J. C. JUNGERS, *Cinétique chimique appliquée*, Technip, Paris, 1958.

([2]) C. PORTIER, M. THOMAS, J.-F. LE PAGE et R. MONTARNAL, *Colloque franco-polonais sur la catalyse*, Lyon, juillet 1973.

([3]) F. E. CONDON et H. H. VOGE, *Catalysis*, VI, Reinhold Pub. Cy, 1958.

([4]) M. BOUDART et coll., *J. Cat.*, 6, 1966, p. 92.

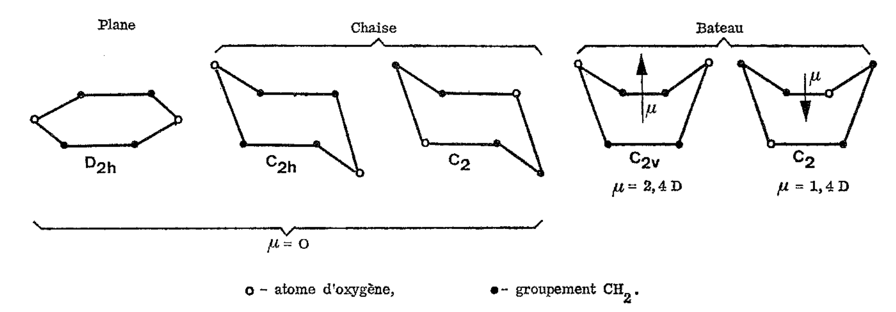
Institut français du Pétrole,
1 et 4, avenue de Bois-Préau,
92502 Rueil-Malmaison.

PHYSICOCHIMIE DES DIÉLÉCTRIQUES. — *Hypothèse sur le déplacement de l'équilibre conformationnel et sur la complexation du* 1.4-*dioxanne en solution benzénique.* Note (*) de **Józef Hurwic**, **Marie-Francoise Pelliccia-Galand** et **Gisèle Davidovics**, présentée par M. Paul Laffitte.

Le fait que la valeur du moment dipolaire du dioxanne dans le benzène excède de 0,1 D celle déterminée dans les solvants complètement inertes, peut s'expliquer par les interactions suivantes entre le dioxanne et le benzène : (1) le déplacement de l'équilibre chaise ⇄ bateau et (2) la formation d'un complexe polaire dioxanne-benzène.

The fact that in benzenic solution, the value of the dipole moment obtained for dioxan exceeds by 0.1 D *the values determined in fully inert solvents in strictly comparable conditions, must be assigned to a certain interaction between benzene and dioxan. Probably two phenomena take place together:* (1) *a displacement of conformational chair ⇄ boat equilibrium in boatform direction and* (2) *a formation of a polar π-complex dioxan-benzene. Each of these processes must provoke an increase in molecular dipole moment.*

Les différentes conformations possibles du 1.4-dioxanne [(1), (2)] n'ayant pas les mêmes symétries, possèdent des polarités inégales :



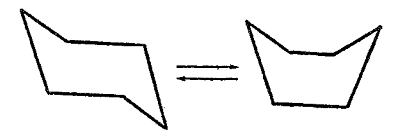
La forme chaise symétrique, avec quatre atomes de carbone dans le même plan, qui correspond au plus bas niveau d'énergie potentielle, est la plus stable.

C'est pourquoi cette forme possède une importance fondamentale. Néanmoins, comme l'a indiqué Levisalles (3), on a parfois conclu trop hâtivement que l'on pouvait complètement négliger les formes bateau. Récemment on a commencé à corriger cette tendance.

Les calculs thermodynamiques de Eliel (4) fournissent, pour la différence d'enthalpie libre standard ΔG^0 entre la forme bateau et la forme chaise du dioxanne, une valeur de 2,2 $kcal.mol^{-1}$.

Gorodisky et Stepanova (5) ont trouvé des valeurs proches : 2,3 $kcal.mol^{-1}$ par les mesures diélectriques.

Supposons l'équilibre conformationnel entre la forme chaise non polaire et la forme bateau polaire (symétrique) :



La constante K de cet équilibre doit satisfaire l'équation :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K,$$

d'où

$$K = \frac{[\text{Bateau}]}{[\text{Chaise}]} = e^{-\Delta G^0/RT}.$$

Donc la fraction molaire du conformère bateau :

$$x_{\text{Bateau}} = \frac{1}{1+\exp(\Delta G^0/RT)}.$$

Pour la température ambiante, en posant $\Delta G^0 = 2{,}2\ \text{kcal.mol}^{-1}$, on obtient :

$$x_{\text{Bateau}} = 0{,}023 = 2{,}3\ \%.$$

La valeur correspondante de Gorodisky et Stepanova (5) est presque la même : 2,1 %.

Le moment dipolaire moyen μ du dioxanne, mesurable directement, peut être d'autre part calculé à partir des valeurs des moments dipolaires μ_{Bateau} et μ_{Chaise} des conformères coexistants dans le mélange, en connaissant leurs fractions molaires, suivant la formule :

$$\mu^2 = x_{\text{Bateau}} \cdot \mu^2_{\text{Bateau}} + x_{\text{Chaise}} \cdot \mu^2_{\text{Chaise}}; \qquad \mu^2 = (0{,}023 . 2{,}4^2 + 0{,}977 . 0^2)\ D^2.$$

D'où on trouve $\mu = 0{,}36$ D. Cette valeur est en très bon accord avec nos résultats expérimentaux (6).

En utilisant la méthode de Guggenheim et Smith, nous avons obtenu, pour le moment dipolaire du dioxanne à 25°C, les valeurs de 0,32 D dans le *n*-hexane, 0,33 D dans le *n*-heptane et le cyclohexane.

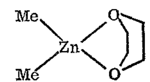
Néanmoins il ne faut pas attribuer trop d'importance à cet accord. D'abord, les valeurs de ΔG^0 et μ_{Bateau} utilisées dans les calculs ne sont pas certaines et, par conséquent, on ne peut pas avoir une trop grande confiance dans la valeur obtenue pour x_{Bateau}, d'autant plus que dans nos considérations nous n'avons tenu compte que de deux conformères. D'autre part, ainsi que nous l'avons montré (7), l'erreur de détermination expérimentale du moment dipolaire, provenant de l'appréciation arbitraire de l'expression $(P_E + P_A)$ dans la formule de Debye peut même dépasser 0,3 D, sans parler de l'influence de traces possibles d'humidité. La valeur du moment dipolaire du dioxanne, donnée par les mesures directes, peut donc être, en grande partie, apparente. Cela explique la divergence des valeurs obtenues par différents auteurs, allant de zéro à 0,5 D [(8), (9)].

Diverses recherches physiques [(1), (10) à (16)] conduisent à la conclusion que la présence du conformère bateau dans le dioxanne liquide et dans ses solutions dans des solvants inertes, est négligeable. D'après l'étude de Davies et coll (17) et de Pardoe (18) des spectres d'absorption du dioxanne dans le lointain infrarouge, le nombre de molécules de forme bateau dans le dioxanne à l'état liquide pur ne peut dépasser 10^{-3} en fraction molaire. Ces conclusions sont d'ailleurs en accord avec les valeurs de ΔG^0 très supérieures à celles utilisées dans nos calculs, qu'on trouve aussi dans la littérature (19).

En tout cas, dans certaines conditions, la concentration, quelle qu'elle soit, de cette forme peut augmenter :

Ledger et Suppan ([20]), en étudiant les glissements du maximum de transfert de charge, dans les spectres d'un soluté polaire déterminé, dans différents solvants (en fonction de leur polarité), ont constaté une anomalie pour le 1.4-dioxanne en tant que solvant. Ce solvant, dans les expériences décrites, se comporte comme s'il était plus polaire que ne le laisserait supposer sa constante diélectrique. Les chercheurs cités suggèrent que dans le champ des dipoles du soluté, il se produit une polarisation conformationnelle du dioxanne dans le sens du passage de la forme chaise en forme bateau. Gorodisky et Stepanova ([5]) aboutissent à la même conclusion.

Un autre phénomène dans lequel se manifeste la forme bateau a été mentionné par Levy ([21]) : le composé d'addition entre le diméthylzinc et le 1.4-dioxanne a une enthalpie de formation anormalement faible (−2,4 kcal) comparée à la valeur théorique attendue (−10,5 kcal). La différence entre les deux valeurs peut être attribuée à la variation d'enthalpie due au changement de conformation du dioxanne, car c'est sous la forme bateau que le 1.4-dioxanne se fixe sur $ZnMe_2$:

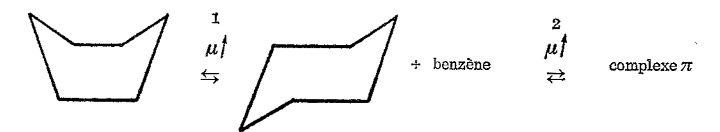


La même complexation chélatée se produit avec $CdMe_2$ et vraisemblablement avec $ZnBu_2$.

Au cours de nos propres mesures ([6]), en utilisant le benzène comme solvant et procédant de la même façon que dans les solvants précédemment indiqués, nous avons trouvé la valeur de 0,45 D pour le moment dipolaire du dioxanne. Le fait que cette valeur excède de 0,1 D celle déterminée dans des solvants complètement inertes et dans des conditions strictement comparables doit être attribué à une certaine interaction entre le dioxanne et le benzène. Pour essayer d'interpréter cette interaction, nous avons supposé que le nombre des molécules de forme bateau du dioxanne augmentait en milieu benzénique [([8]), ([6])]. D'autre part, on peut envisager la formation d'un complexe polaire dioxanne-benzène faisant intervenir le sextet électronique π de la molécule de benzène. Probablement, dans la solution benzénique se produisent simultanément les deux processus :

1° le déplacement de l'équilibre conformationnel dans le sens bateau, par rapport à la solution dans un solvant complètement inerte (par exemple cyclohexane);

2° la formation d'un complexe π dioxanne-benzène.



Chacun de ces deux processus doit provoquer l'augmentation du moment dipolaire moyen.

Une perturbation de l'équilibre conformationnel, comme celle qui a été envisagée, peut se répercuter sur l'allure des spectres de vibration, car à la forme chaise du dioxanne correspond la symétrie C_{2h} caractérisée par 18 ($10\,A_g + 8\,B_g$) vibrations actives seulement en Raman et 18 ($9\,A_u + 9\,B_u$) vibrations actives uniquement en infrarouge, tandis que la forme polaire bateau est de symétrie C_{2v} dont les 36 vibrations fondamentales ($10\,A_1 + 8\,B_1 + 9\,A_2 + 9\,B_2$) sont actives à la fois en infrarouge et en Raman.

Notre étude spectroscopique [(22), (23)] ne confirme ni la présence des molécules de forme bateau ni la formation d'un complexe. Ces résultats expérimentaux ne sont pas nécessairement en contradiction avec notre hypothèse. Ils indiquent uniquement que, si l'équilibre conformationnel est modifié et si les complexes π apparaissent, le nombre des molécules bateau et des complexes polaires, ou bien l'éclatement des vibrations, doivent être insuffisants pour être mis en évidence par spectroscopie infrarouge. Ceci d'autant plus que, suivant notre hypothèse, chacun des deux processus envisagés pourrait n'être que partiellement responsable de l'augmentation du moment dipolaire du dioxanne dans le benzène par rapport aux solvants totalement inertes.

(*) Séance du 2 mai 1977.

(1) D. A. Ramsay, *Proc. Roy. Soc. London*, A 190, 1947, p. 562.
(2) P. Mauret, *Ann. Fac. Sc. Univ. Toulouse, Sc. math., Sc. phys.*, 18, 1954, p. 5.
(3) J. Levisalles, *Bulll. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 551.
(4) E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal et G. A. Morrisson, *Conformational Analysis*, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1965, p. 248.
(5) V. A. Gorodisky et N. A. Stepanova, *Reakc. Sposobn. Org. Soedin.*, Eston., S.S.R., 12, 1975, p. 413.
(6) M.-F. Pelliccia-Galand et J. Hurwic, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 137.
(7) J. Hurwic et M.-F. Pelliccia-Galand, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1.
(8) J. Hurwic et M.-F. Pelliccia-Galand, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1073.
(9) A. L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, 1, W. H. Freeman and Co., San Francisco and London 1963; 2, Rahara Enterprises, Calif. 1974.
(10) L. E. Sutton et L. O. Brockway, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 473.
(11) O. Hassel et H. Viervoll, *Acta Chem. Scand.*, 1, 1947, p. 149.
(12) A. C. Burket et R. M. Badger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4397.
(13) J. H. Gibbs, *Discussions Faraday Soc.*, 10, 1951, p. 122.
(14) F. E. Malherbe et H. J. Bernstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4408.
(15) M. Davies et O. Hassel, *Acta Chem. Scand.*, 17, 1963, p. 1181.
(16) R. J. W. Le Fèvre, A. Sundaram et R. K. Pierens, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 479.
(17) M. Davies, G. W. F. Pardoe, J. Chamberlain et H. A. Gebbie, *Trans. Faraday Soc.*, 66, 1950, p. 273.
(18) G. W. F. Pardoe, *Ph. D. Thesis*, Univ. of Wales, 1969.
(19) H. M. Pickett et H. L. Strauss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 7281.
(20) M. B. Ledger et P. Suppan, *Spectrochim. Acta*, 23 A, 1967, p. 3007.
(21) G. Levy, *Thèse Sciences*, Toulouse, 1976.
(22) G. Davidovics, M.-F. Pelliccia-Galand et J. Hurwic, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 11.
(23) G. Davidovics, M.-F. Pelliccia-Galand et J. Hurwic, *Bull. Soc. chim. Fr.*, première partie, 1976, p. 1649.

Laboratoire de Diélectrochimie,
Université de Provence,
3, *place Victor-Hugo,*
13331 *Marseille Cedex* 03.

CRISTALLOGRAPHIE SPECTROSCOPIQUE. — *Excitation monochromatique sélective des ions lanthanides trivalents dans la matrice cristalline du fluorure de cadmium. Étude de la transition* $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ *de* Er^{3+}. Note (*) de **Marguerite Bancie-Grillot**, **Roman I. Personov**, **Ludmilia A. Bykovskaia** et **Edmond Grillot**, présentée par M. Jean Wyart.

Un excès stoechiométrique d'oxygène compensateur de charge dans la cristallogénèse du fluorure de cadmium activé par l'erbium trivalent ne suffit pas pour y faire prédominer les centres de symétrie C_{3v}. Les spectres de sa fluorescence verte obtenus sous neuf excitations monochromatiques lasers sélectives y révèlent l'existence d'au moins cinq types de centres Er^{3+}.

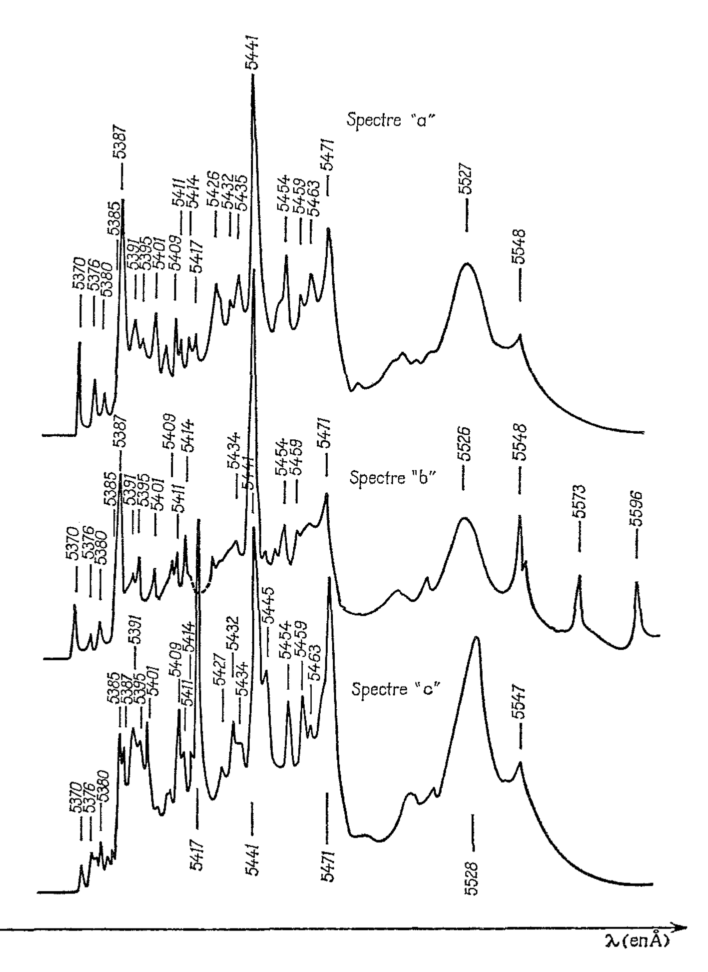
A stoechiometric overweight of oxygen used as charge compensator introduced during the crystal growing of cadmium fluoride doped with trivalent erbium does not lead to the predominance of the C_{3v} *symmetry centres. Its green fluorescence spectra recorded under nine various monochromatic selective excitations show the presence of at least five kinds of* Er^{3+} *centres.*

Dans une récente Note (1), nous avons montré que les spectres de luminescence des ions terbium Tb^{3+} inclus dans le réseau cristallin de CdF_2 varient notablement lorsque l'on change la longueur d'onde de l'excitation monochromatique laser. La croissance de l'échantillon monocristallin avait alors été réalisée pour tenter de n'y faire apparaître que des centres Tb^{3+} de symétrie C_{4v} et cependant la comparaison des spectres enregistrés sous excitation, soit $\lambda = 4\,880$ Å, soit $\lambda = 3\,371$ Å nous a permis de conclure à l'existence dans le réseau d'au moins trois sortes de centres et de classer les raies observées par rapport à ces différents centres. La présente Note est consacrée à des expériences analogues sur l'une des transitions de fluorescence des ions erbium Er^{3+} dans cette même matrice.

Dans des travaux antérieurs sur la fluorescence de Er^{3+} dans CdF_2 par photo-excitation ultraviolette de la lampe à mercure, dans les domaines visible (2) ou infrarouge (3) ainsi que sur la luminescence coopérative avec un autre lanthanide trivalent (4), deux d'entre nous avaient montré l'existence de cinq séries de raies d'émission correspondant aux transitions $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Nous rapportons seulement ici nos résultats sur la première d'entre elles. La croissance du monocristal maintenant étudié a été réalisée pour tenter de n'y faire apparaître que des centres Er^{3+} de symétrie trigonale C_{3v} due à la compensation de charge par un ion oxygène O^{2-} se substituant à un fluor F^- proche voisin du lanthanide. Pour ce faire, l'erbium (1 %) a été introduit sous forme d'oxyde Er_2O_3 dans CdF_2. Cependant, les spectres d'absorption (5) nous avaient amenés à conclure à l'existence d'au moins trois sortes de centres dans un tel échantillon.

Nous avons excité la luminescence de cet échantillon successivement par neuf faisceaux lasers différents, de longueurs d'onde respectives : 3 371 Å (laser azote), 4 415,6 Å (laser He-Cd), 4 579 Å, 4 727 Å, 4 765 Å, 4 880 Å, 4 965 Å, 5 017 Å et 5 145 Å (laser Ar). La densité de l'excitation sur l'échantillon variait dans les limites de 10 à 100 mW/cm², sauf pour $\lambda = 4\,880$ Å où nous l'avons établie plus intense (0,5-0,7 W/cm²) afin de compenser l'efficacité notablement moindre de cette excitation; la plus efficace s'est révélée $\lambda = 5\,145$ Å. Les spectres de fluorescence ont été enregistrés à l'aide d'un spectrographe à double diffraction de résolution comprise entre 0,3 et 0,5 Å.

Seule, l'émission verte à 4,2 K sera considérée ici. Les spectres obtenus y comportent dans tous les cas une série de raies fines et une bande relativement large avec un maximum principal vers $\lambda = 5\,528$ Å (*fig.*, *a*, *b*, *c*) qui, comme dans le cas de Tb^{3+} [1], est attribuable à des répétitions vibroniques. En général, les différentes raies fines se retrouvent



Fluorescence selon la transition $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de Er^{3+} dans un monocristal $CdF_2 + 1\,\%\ Er_2O_3$ à 4,2 K; spectre *a*, sous excitation laser $\lambda = 4\,415$ Å; spectre *b*, sous excitation laser $\lambda = 5\,017$ Å; spectre *c*, sous excitation laser $\lambda = 5\,145$ Å.

pour ces divers modes d'excitation dans des positions spectrales identiques caractérisant la transition $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de Er^{3+}. Seule fait exception l'excitation ultraviolette $\lambda = 3\,371$ Å par le laser à azote qui y ajoute quelques raies fines supplémentaires dont la plus intense se situe à $\lambda = 5\,553$ Å : une transition à partir d'un niveau excité plus élevé : $^2G_{7/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ou $^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ superpose probablement alors son émission à celle de $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

Pour les huit autres modes d'excitation, les intensités relatives des raies fixes subissent d'importantes variations. La figure présente à titre d'exemple trois de ces spectres réalisés respectivement sous excitation $\lambda = 4\,415{,}6$ Å (spectre *a*), $\lambda = 5\,017$ Å (spectre *b*) et $\lambda = 5\,145$ Å (spectre *c*). On voit par exemple que la raie $\lambda = 5\,417$ Å, une des plus intenses du spectre *c*, n'apparaît que faiblement dans le spectre *a* et est pratiquement absente dans le spectre *b*. Par contre, dans ce dernier, trois raies $\lambda = 5\,548$, $\lambda = 5\,573$ et $\lambda = 5\,596$ Å sont bien apparentes alors qu'elles ne s'observent pas dans les spectres *a* et *c*.

Ainsi, comme pour l'ion terbium dans la même matrice cristalline ([1]), plusieurs excitations monochromatiques sélectives par lasers démontrent l'existence dans le réseau de plusieurs types de centres de symétries différentes puisque, pour un seul et même type la distribution de l'intensité entre les raies du spectre ne peut dépendre que des probabilités des transitions impliquées et non du mode d'excitation. L'analyse des spectres *a*, *b* et *c* permet ainsi de conclure à l'existence dans le cristal d'au moins cinq types différents de centres. Par exemple, les raies $\lambda = 5\,548$ Å, $\lambda = 5\,573$ Å et $\lambda = 5\,596$ Å appartiennent à un type de centres, la raie $\lambda = 5\,471$ Å à un deuxième, la raie $\lambda = 5\,541$ Å à un troisième, la raie $\lambda = 5\,417$ Å à un quatrième et la raie $\lambda = 5\,387$ Å à un cinquième. La situation est donc beaucoup plus complexe qu'on ne pouvait le prévoir, vu l'introduction d'un excès stœchiométrique de 50 % d'oxygène par rapport à Er^{3+} dans la cristallogenèse qui pouvait laisser espérer une importante prédominance des centres de symétrie C_{3v}. Il serait prématuré d'avancer des hypothèses sur la constitution de ces cinq sortes de centres. L'analyse détaillée des propriétés spectrales de ce cristal et l'établissement d'un schéma précis des niveaux des centres de chaque type exigent des recherches systématiques ultérieures, que nous poursuivons en multipliant les ressources des excitations monochromatiques sélectives par recours à des lasers à longueur d'onde ajustable.

(*) Séance du 25 avril 1977.

(1) M. Bancie-Grillot, L. A. Bykovskaia, R. I. Personov et E. Grillot, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 731.

(2) M. Bancie-Grillot, *Phys. Stat. Sol.*, 36, 1969, p. K 75.

(3) M. Bancie-Grillot, E. Grillot, J. P. Jouart, M. Lefeuvre, A. Cossu et J. C. Barcik, *Comptes rendus*, 275, série B, 1972, p. 109.

(4) M. Bancie-Grillot et E. Grillot, *Proceedings of the Xth Rare Earth Conference*, U.S. Atomic Energy Commission, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A., éd., II, 1973, p. 1160; M. Bancie-Grillot, *J. Luminescence*, 12/13, 1976, p. 681.

(5) M. Bancie-Grillot, *Comptes rendus*, 274, série B, 1972, p. 1326.

M. B. G. et E. G. :
Laboratoire de recombinaisons radiatives dans les solides,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
4, *place Jussieu,*
Tour 14,
75230 *Paris Cedex* 05;

R. I. P. et L. A. B. :
Institut de Spectroscopie,
Académie des Sciences de l'U.R.S.S.,
Akademgorodok,
142092 *Moskovskaia oblasti,*
U.R.S.S.

CHIMIE DES SOLIDES. – *Rôle de divers oxydes utilisés comme dopants dans les propriétés électriques des varistances à base d'oxyde de zinc.* Note (*) de **Roger Salmon, Michel Graciet, Mieczyslaw Hildebrandt, François Buchy** et **Gilles Le Flem**, présentée par M. Henri Moureu.

Dans les varistances à base d'oxyde de zinc ce sont essentiellement les oxydes de cobalt et de bismuth qui sont à l'origine de l'effet non linéaire. Les oxydes de manganèse et d'antimoine influencent le développement de la microstructure dont dépend la tension de seuil.

In zinc oxide based varistors the non-linearity is essentially a consequence of the cobalt and bismuth oxides. Manganese and antimony oxides influence the development of the microstructure and so the breakdown voltage.

Les varistances sont des composants électroniques dont la résistance varie avec la tension appliquée, elles présentent à ce titre un grand intérêt pour la protection des dispositifs électroniques contre les surtensions instantanées. Au voisinage de la tension V_0, dénommée tension de seuil et mesurée par définition à 10^{-3} A.cm^{-2}, les caractéristiques électriques peuvent être décrites par la relation phénoménologique $I = KV^{\alpha}$ pour des densités de courant typiquement comprises entre 10^{-6} et 1 A.cm^{-2}. Alors que pour les varistances dérivant du carbure de silicium la valeur du coefficient de non-linéarité α ne dépassait pas 9, pour celles à base d'oxyde de zinc, mises en évidence pour la première fois par M. Matsuoka ([1]), α peut atteindre 50. La figure représente la caractéristique I (V) d'un matériau de ce type et ses paramètres d'utilisation : tension de seuil V_0 et courant de fuite I_F mesuré par définition pour V = 1 V.

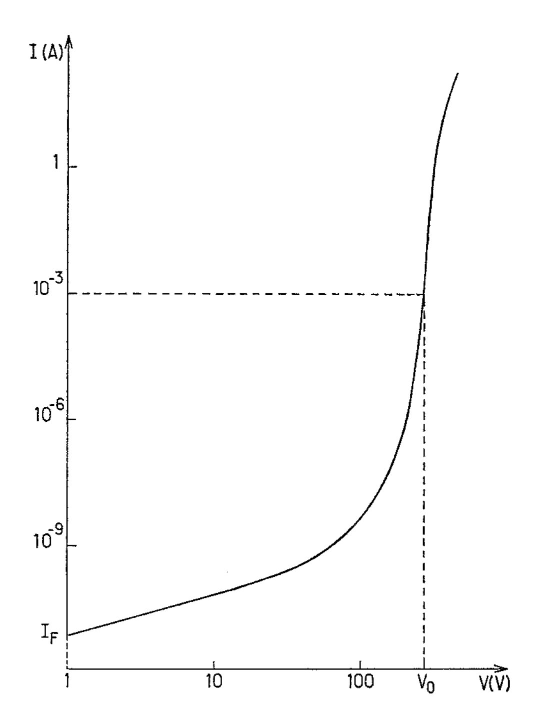
Alors qu'un grand nombre de modèles électriques ont été proposés pour expliquer les propriétés de conduction des varistances à base d'oxyde de zinc [([1]) à ([5])], seul à notre connaissance J. Wong ([6]) avait étudié la nature des phases présentes, sans s'intéresser toutefois à leur influence sur l'effet varistance.

Dans cette Note nous analysons le rôle respectif des oxydes additifs dont l'influence est prépondérante sur les propriétés électriques, à savoir les oxydes de manganèse, de cobalt, d'antimoine et de bismuth. Nous avons centré notre étude, qui a été effectuée par diffraction X et analyse à la microsonde électronique, sur un matériau de composition molaire 95 ZnO, 1 MnO, 1 CoO, 2 Sb_2O_3, 1 Bi_2O_3 proche des compositions des varistances industrielles.

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur dont la largeur de bande interdite est égale à 3,2 eV ([7]). Sa conductivité élevée résulte d'une non-stœchiométrie, due essentiellement à un excès de zinc qui occupe des sites interstitiels du réseau wurtzite et joue un rôle de donneurs d'électrons [([8]), ([9])]. Suivant la composition la résistivité de l'oxyde de zinc varie de 10^{-2} à quelques ohms-centimètre.

L'addition d'oxyde de bismuth Bi_2O_3, même à de faibles concentrations (0,2 % en moles), augmente notablement la résistivité globale du matériau, qui peut atteindre 10^7 Ω.cm, grâce à l'établissement entre les grains d'oxyde de zinc de couches isolantes ([10]). L'épaisseur de ces couches, calculée à partir de la concentration en bismuth mesurée par fluorescence X dans l'échantillon fritté, est de 100 Å au maximum.

Une addition simultanée de Bi_2O_3 et de CoO est nécessaire pour que la non-linéarité de la caractéristique I (V) soit sensible. L'oxyde de cobalt diffuse dans le réseau de l'oxyde de zinc sous forme d'ions Co^{2+} qui occupent les sites tétraédriques ([11]). Les mesures de pouvoir thermoélectrique montrent que la présence d'ions Co^{2+} ne modifie pas le nombre de porteurs libres dans les grains de ZnO, ce qui indique que les ions Co^{2+} donnent naissance à des niveaux donneurs profonds ([10]). Nos propres observations laissent supposer que l'association des oxydes de cobalt et de bismuth crée également des états



accepteurs dans la couche intergranulaire. Du fait que l'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type *n* il en résultera une zone de charges d'espace positive dans les grains au voisinage de cette couche. Celle-ci constituera une véritable barrière électrostatique.

Une étude des propriétés électriques publiée par ailleurs montre que sous la tension de seuil la chute de potentiel ne se produit qu'au niveau de ces barrières; elle est de 2,3 V par barrière, quelles que soient les proportions des constituants et la nature des traitements thermiques. Cette constatation peut s'expliquer par le fait que l'épaisseur de la couche intergranulaire ne change pas, les divers oxydes ajoutés se combinant pour donner des phases qui précipitent sous forme de grains distincts.

Les oxydes de manganèse et d'antimoine sont déterminants pour la nature des phases ainsi mises en jeu; ce problème particulièrement complexe fera l'objet d'une publication ultérieure détaillée. Lors de la préparation de la varistance on remarque dès 900°C la présence d'une phase pyrochlore P_1 riche en bismuth, de composition approximative $Bi_{1,4}Mn_{0,4}Zn_{0,7}Sb_{1,5}O_7$, et d'une phase de type spinelle de composition voisine de $Zn_{2,33}Sb_{0,67}O_4$ ([12]). Vers 1 000°C on observe une brutale modification de la nature

des phases en présence : la disparition de la phase pyrochlore P_1 se traduit par une augmentation de la quantité de spinelle et l'apparition d'une phase liquide riche en Bi_2O_3. La densification et la croissance rapides, la forme sphéroïde des grains d'oxyde de zinc sont caractéristiques d'un frittage en phase liquide. Vers 1 300°C, par suite de l'évaporation d'une partie de ZnO et de Bi_2O_3, la composition globale du système varie et une nouvelle phase de type pyrochlore P_2 de formule approximative $Bi_{0,6}Mn_{0,4}Zn_{1,2}Sb_{1,8}O_7$ apparaît. Celle-ci se décompose partiellement lors de la descente en température, alors que s'établissent entre les grains d'oxyde de zinc de 20 µm environ d'épaisseur les couches isolantes responsables de la non-linéarité, en même temps qu'on observe des précipités granulaires de la phase spinelle, de $Bi_2O_3\beta$ et de pyrochlore P_2.

Un accroissement sensible des ajouts entraîne des précipités plus abondants dans la zone intergranulaire. Leur résistivité est voisine de 10^7 Ω.cm, la non-linéarité de la varistance s'affaiblit du fait de la conduction qui s'y développe concurremment à celle qui s'établit entre grains d'oxyde de zinc séparés par des barrières. Une dégradation analogue de l'effet varistance s'observe si l'addition de Bi_2O_3 est trop faible pour isoler efficacement les grains d'oxyde de zinc les uns des autres. Il en résulte dans les deux cas un accroissement du courant de fuite I_F.

Enfin, du fait que la chute de potentiel par barrière isolante est constante et d'environ 2,3 V, il est clair que pour une varistance d'épaisseur donnée la tension de seuil V_0 ne dépend que de la taille des grains d'oxyde de zinc; ainsi à des grains de 10 µm correspond une tension de seuil de 230 V/mm.

La Délégation générale à la Recherche scientifique et technique et la Compagnie « Thomson-CSF » ont apporté leur aide matérielle au cours de ce travail.

(*) Séance du 25 avril 1977.

(1) M. Matsuoka, *Jap. J. Appl. Phys.*, 10, 1971, p. 736.

(2) L. M. Levinson et H. R. Philipp, *Appl. Phys. Lett.*, 24, 1974, p. 75.

(3) J. D. Levine, *Critical Rev. Sol. State Sc.*, 5, 1975, p. 597.

(4) J. T. C. van Kemenade et R. K. Eijnthoven, *Ber. Dt. Keram. Ges.*, 52, 1975, p. 243.

(5) J. Bernasconi, S. Strässler, B. Knecht, H. P. Klein et A. Menth, *Sol. State Commun.*, 20, 1976, p. 1053.

(6) J. Wong, *J. Appl. Phys.*, 46, 1975, p. 1653.

(7) G. Heiland, E. Mollwo et F. Stöckmann, *Sol. State Phys.*, 8, Academic Press, New York, 1959.

(8) N. Dupont-Pavlovski, F. Caralp, P. Delhaes et J. Amiell, *Phys. Status Solidi*, A 35, 1976, p. 615.

(9) M. Takata, D. Tsubone et H. Yanagida, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 59, 1976, p. 4.

(10) F. Buchy, communication privée.

(11) N. G. Maximov, L. I. Kouznietzova, V. F. Anoufrienko et T. M. Yourieva, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. Neorg. Mat.*, 7, 1976, p. 1219.

(12) G. Bayer, *Naturwiss.*, 48, 1961, p. 46.

R. S., M. G., G. L. F. :

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence Cedex;*

M. H., F. B. :

Laboratoire central de Recherches Thomson-CSF,
Domaine de Corbeville,
B.P. n° 10,
91401 *Orsay.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Application de la chromatographie par perméation de gel à l'étude de la solvatation préférentielle des polymères. Cas du système polyvinylpyrrolidone/dichloro-*1.2 *éthane/éthanol.* Note (*) de **Bernard Chaufer**, **James Lesec** et **Claude Quivoron**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous présentons ici une étude, par chromatographie par perméation de gel, de la solvatation préférentielle de la polyvinylpyrrolidone dans toute la gamme de composition du mélange de solvants : dichloro-1.2 éthane-éthanol. Cette technique chromatographique, rapide et précise, permet de calculer les coefficients λ_1 d'adsorption préférentielle dont les valeurs sont tout à fait comparables à celles déterminées par la technique de diffusion de la lumière.

This Note deals with the use of gel permeation chromatography for the determination of the preferential solvation of polyvinylpyrrolidone in the whole range of 1,2-*dichloroethane-ethanol solvent mixtures. With this rapid and accurate technique, we determined values of preferential solvation coefficient* λ_1 *very similar to those obtained by light scattering.*

Introduction. — Nous avons déjà décrit la solvatation préférentielle d'un polymère polaire comme la polyvinylpyrrolidone (PVP), dans des mélanges polaires solvant halogéné/solvant donneur de proton, par diffusion de la lumière ([1]), par spectroscopie infrarouge ([2]) et, plus récemment, par mesure des temps de relaxation T_1 des solvants, en RMN ^{13}C ([3]).

Ce phénomène de solvatation préférentielle peut être également détecté par la technique de chromatographie par perméation de gel (G.P.C.). En effet, l'adsorption préférentielle d'un des deux solvants par le polymère, crée un déséquilibre dans la composition du mélange binaire de solvants, au voisinage et loin des chaînes. L'analyse par G.P.C. d'un mélange ternaire donné, en utilisant comme solvant d'élution le même mélange binaire de solvants, permet de séparer le polymère solvaté du solvant injecté. Il en résulte, outre le pic correspondant au polymère, un pic dû au solvant en excès par rapport à la composition initiale.

Une étude quantitative par G.P.C. de la solvatation préférentielle du polystyrène a été décrite récemment par Berek, Bleha et Pevna ([4]) mais pour une seule composition du mélange binaire de solvants : benzène (77,8 %) méthanol (22,2 % en volume). Nous présentons, dans cette Note, la détermination du coefficient d'adsorption préférentielle de la PVP, dans toute la gamme de composition du mélange binaire de solvants dichloro-1.2 éthane/éthanol.

Détail expérimentaux. — Le chromatographe utilisé est un modèle « ALC 201 Waters Associates », équipé d'une pompe haute pression M 6000, d'un injecteur universel U 6 K et d'un réfractomètre différentiel R 401. Nous avons choisi comme phase stationnaire, le « Styragel Waters Associates », de granulométrie 15/25 µm et de porosité 10^3 Å. Il s'agit d'un gel rigide, excluant les masses moléculaires supérieures à 400 000 et dont le gonflement ne varie pas, en pratique, avec la composition du solvant binaire d'élution. Ce type de support est donc très adapté à la présente étude. La colonne chromatographique (longueur 60 cm, diamètre intérieur 7 mm) a été remplie au laboratoire et conditionnée, au préalable, avec un mélange anhydre dichloro-1.2 éthane/éthanol, comportant 48,6 % en volume d'éthanol. Elle possède une efficacité de 1 200 plateaux par pied à un débit de 2 ml/mn.

La polyvinylpyrrolidone (masse moléculaire viscosimétrique : 700 000) est un produit commercial « U.C.B. » que nous avons lyophilisé et conservé sous vide. Les solvants sont de l'éthanol absolu, conservé sous azote et du dichloro-1.2 éthane, distillé sur P_2O_5.

Les volumes d'injection (90 μl) ont été prélevés à partir de solutions de PVP (concentrations comprises entre 2 et 7 mg/ml) dans des mélanges binaires de solvants de compositions variables. La figure 1 représente un exemple de chromatogramme, comportant le pic du polymère, dont le volume d'élution est voisin du volume mort de la colonne, suivi du pic (ici positif) du solvant en excès, par rapport à la composition initiale. La

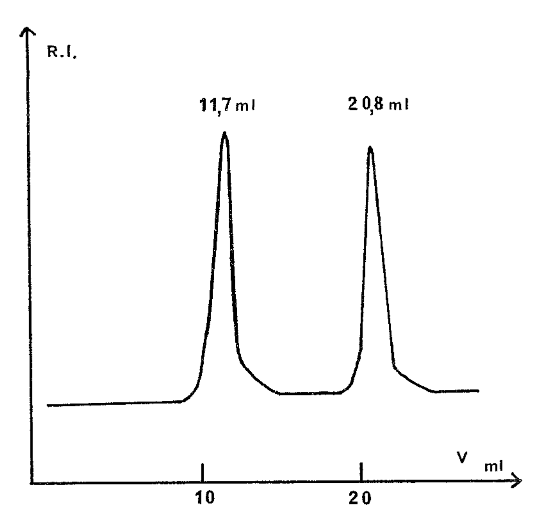


Fig. 1. — Chromatogramme type obtenu avec une solution de PVP dans le mélange binaire dichloro-1.2 éthane/éthanol ($\varphi_1 = 0{,}10$); débit, 2 ml/mn; injection, 90 µl; concentration, 6,58 mg/ml; sensibilité, 8 X.

hauteur de ce pic peut être aisément reliée à la fraction en volume du solvant correspondant, par un étalonnage préalable à partir de mélanges binaires de solvants, de compositions proches de celle du solvant d'élution.

Il est nécessaire, lors de toute étude quantitative, de préparer les solutions ternaires à partir du solvant binaire d'élution considéré, en évitant toute opération qui pourrait entraîner une variation de composition par évaporation. De plus, la présence de traces d'eau dans la solution injectée, perturbe les phénomènes observés et se traduit par un pic négatif, situé légèrement avant le pic du solvant injecté. Bien qu'il n'y ait pas recouvrement de ces deux pics, nous avons cependant observé, en injectant des traces d'eau, qu'à ce pic dû à l'eau, est associé un pic de dichloro-1,2 éthane, provoqué par la solvatation de l'eau par l'éthanol. Cet effet se superpose donc à la solvatation préférentielle du polymère et il est indispensable de l'éviter.

Résultats expérimentaux. — La solvatation préférentielle d'un polymère dans un système solvant 1/solvant 2/polymère 3 est caractérisée, par la technique de la diffusion de la lumière, en terme de coefficient d'adsorption préférentielle [5] :

$$\lambda_1 = \frac{x_1}{\overline{M}_3} . V_1,$$

où x_1 est le nombre de moles de solvant 1 (de volume molaire V_1) en excès par macromolécule (de masse moléculaire moyenne $\overline{M}_3$).

Si q représente la quantité de polymère dans le volume v d'injection et $\Delta\varphi_1$, l'excès (ou le défaut) de la fraction volumique de solvant 1 déterminé par G.P.C., le coefficient d'adsorption préférentielle est donné par la relation :

$$\lambda_1 = \frac{\Delta\varphi_1 . v}{q}.$$

La figure 2 représente les valeurs de φ_1 ainsi obtenues pour le système PVP/dichloro-1.2 éthane/éthanol, dans toute la gamme de compositions en solvants, en fonction de la fraction

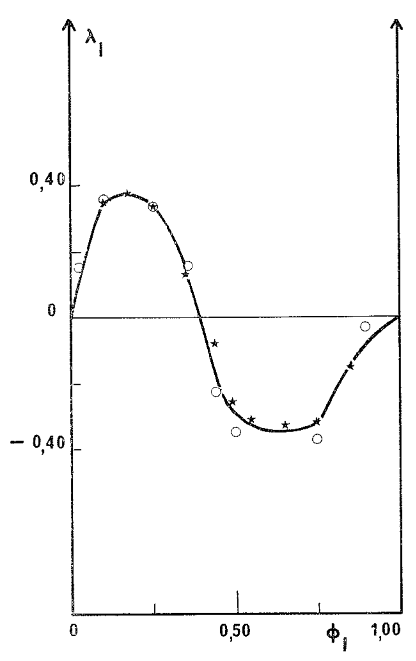


Fig. 2. — Variation du coefficient d'adsorption préférentielle de l'éthanol dans les mélanges ternaires PVP/dichloro-1.2 éthane/éthanol en fonction de la fraction volumique en éthanol à partir des résultats de diffusion de la lumière (○) (1) et de G.P.C. (★).

en volume initiale φ_1 en éthanol. La zone caractérisée par les valeurs positives, correspond à une adsorption préférentielle en éthanol; l'autre, à une adsorption préférentielle en dichloro-1.2 éthane. Cette figure comporte à titre comparatif, les valeurs de λ_1 déterminées par diffusion de la lumière (1). On constate, pour ce système ternaire, une excellente concordance entre les résultats obtenus par ces deux méthodes.

La chromatographie par perméation de gel s'avère donc une très bonne technique pour étudier la solvatation préférentielle des polymères dans toute la gamme de compositions en solvants, comme c'est le cas, pour la première fois, dans le présent travail. Les avantages de cette technique résident dans les faibles quantités de polymère utilisées et dans la rapidité relative des mesures. Le problème majeur se situe dans le choix d'un support de haute efficacité et suffisamment rigide pour ne pas subir de variations de gon-

flement, lors des changements de compositions du solvant binaire d'élution. Une étude de la solvatation préférentielle de la PVP, en milieu aqueux, est actuellement en cours, avec d'autres supports adaptés.

(*) Séance du 2 mai 1977.

(1) B. Chaufer, B. Sebille et C. Quivoron, *Europ. Polym. J.*, 11, 1975, p. 683.
(2) C. Lety-Sistel, B. Chaufer, B. Sebille et C. Quivoron, *Europ. Polym. J.*, 11, 1975, p. 689.
(3) F. Lafuma, B. Chaufer et C. Quivoron, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 183.
(4) D. Berek, T. Bleha et Z. Pevna, *Polymer Letters*, 14, 1976, p. 323.
(5) C. Strazielle et H. Benoit, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 675.

Laboratoire
de Physicochimie macromoléculaire
de l'Université Pierre-et-Marie-Curie,
Paris-VI,
E.S.P.C.I.,
10, *rue Vauquelin,*
75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ANALYTIQUE. – *Étude cinétique des réactions d'extraction des ions* Zn^{2+} *et* Ni^{2+} *par les acides dialkyl et diaryl-dithiophosphoriques.* Note (*) de **Hachem Nedjate**, présentée par M. Gaston Charlot.

Nous avons étudié systématiquement l'influence de la nature de la chaîne carbonée de divers acides dialkyl- et diaryl-dithiophosphoriques, $(RO)_2P(S)SH$ et $(ArO)_2P(S)SH$, sur la cinétique des réactions d'extraction des ions Zn^{2+} et Ni^{2+}, en milieu sulfurique. Cette influence est marquée, lors de la réaction d'extraction du nickel, qui est une réaction lente; elle est au contraire peu marquée, lors de la réaction d'extraction du zinc, qui est dans tous les cas beaucoup plus rapide.

The effect of alkyl or aryl groups on the kinetics of extraction reactions of nickel and zinc by dialkyl- or diaryl-dithiophosphoric acids has been investigated. Zinc is very quickly extracted by any extractants whereas it appears clearly that the slow nickel extraction depends on the alkyl or aryl groups. The kinetics of dehydration of solvated species could be responsible for such a difference between nickel and zinc extractions.

L'extraction du zinc et du nickel, ainsi que celle de 26 éléments, par l'acide di-*n*-butyl-dithiophosphorique a été étudiée par Handley et Dean ([1]). J.-L. Sabot et D. Bauer ([2]) ont précisé le rôle que pouvait jouer l'acide di-*n*-butyl-dithiophosphorique dans le cadre du traitement hydrométallurgique de minerais pauvres en nickel; ces auteurs ont montré que cette extraction permet, en effet, la séparation sélective à partir de la solution de lixiviation sulfurique du minerai. H. Nedjate, J.-L. Sabot et D. Bauer ([3]) ont étudié les isothermes de partage du nickel par divers acides dialkyldithiophosphoriques.

Pour préciser l'influence de la nature du groupement alkyle ou aryle des extractants étudiés (nous les désignerons par acide dialkyl-DTPH, symbolisé par HL) sur la cinétique des réactions d'extraction des ions Zn^{2+} et Ni^{2+}, nous avons retenu des composés appartenant aux classes suivantes : les acides dialkyl-DTPH linéaires, ou ramifiés, les acides dicycloalkyl-DTPH et les acides diaryl-DTPH. La concentration de ces acides est 0,475 M dans la phase organique constituée de « Solvesso 150 » contenant 160 g d'octanol par litre de solution. Le titrage du réactif (HL) s'effectue par la soude ([4]) ou le nitrate d'argent ([5]). La phase aqueuse contient le nickel ou le zinc en milieu sulfurique; les concentrations des différents constituants sont les suivantes :

$$NiSO_4\ 10{,}27\,g.l^{-1}\quad \text{soit } 0{,}17\,M,\qquad H_2SO_4\ 0{,}2\,M,$$
$$ZnSO_4\ 10{,}29\,g.l^{-1}\quad \text{soit } 0{,}16\,M,\qquad H_2SO_4\ 0{,}2\,M.$$

Les réactions d'extraction sont alors ([1]) :

$$Ni^{2+}_{aq} + 2\,HL_{org} \rightleftarrows NiL_{2_{org}} + 2\,H^{+}_{aq},$$
$$Zn^{2+}_{aq} + 2\,HL_{org} \rightleftarrows ZnL_{2_{org}} + 2\,H^{+}_{aq}.$$

Des volumes égaux (20,0 ml) de phase aqueuse et de phase organique sont introduits dans une ampoule à décanter en forme de poire de 250 ml, munie d'une double enveloppe destinée à la circulation d'eau thermorégulée à la température de $25 \pm 0{,}1$°C à l'aide d'un bain thermostatique P. M. Tamson. L'ampoule est agitée au moyen d'un appareil « Agitelec » (Société Jean Toulemonde et C[ie], Paris) par un mouvement dont la période a été fixée à 1 s.

Les concentrations des ions Zn^{2+} et Ni^{2+} en phase aqueuse après différentes durées d'agitation ont été déterminée par titrage complexométrique avec l'EDTA ([6]). Les concentrations du zinc et du nickel en phase organique sont calculées par différence. Pour chaque

TABLEAU I

Cinétique d'extraction du zinc pour différents réactifs

Réactif	y_t/y_∞							
	$t = 2$ mn	$t = 5$ mn	$t = 10$ mn	$t = 15$ mn	$t = 20$ mn	$t = 30$ mn	$t = 60$ mn	$t = 90$ mn
Ac. di-*n*-butyl-DTPH.............	1	1	1	1	1	1	–	–
Ac. di-iso-butyl-DTPH............	0,998 5	0,999 2	–	1	1	1	–	–
Ac. di-*n*-octyl-DTPH..............	1	1	–	1	–	1	–	–
Ac. di-2-éthyl-hexyl-DTPH........	0,991 5	0,996 4	0,997 1	–	1	1	1	1
Ac. di-*n*-dodécyl-DTPH...........	1	1	1	1	1	1	–	–
Ac. bis-di-isobutyl-méthyl-DTPH...	0,990 3	0,993 3	–	0,994 0	–	0,997	1	1
Ac. dicyclohexyl-DTPH...........	1	1	1	–	1	–	–	–
Ac. diphényl-DTPH..............	1	1	1	–	1	–	–	–

TABLEAU II

Cinétique d'extraction du nickel pour différents réactifs

Réactif	y_t/y_∞											
	$t = 2$ mn	$t = 5$ mn	$t = 10$ mn	$t = 15$ mn	$t = 30$ mn	$t = 1$ h	$t = 90$ mn	$t = 2$ h	$t = 3$ h	$t = 4$ h	$t = 6$ h	$t = 7$ h
Ac. di-*n*-butyl-DTPH.................	0,927 5	0,989 8	1	–	1	1	–	–	–	–	–	–
Ac. di-iso-butyl-DTPH................	–	0,979 8	–	0,998	1	1	1	–	–	–	–	–
Ac. di-*n*-octyl-DTPH..................	0,634 8	0,974	–	0,982 4	1	1	1	–	–	–	–	–
Ac. di-2-éthyl-hexyl-DTPH............	–	–	–	–	0,929	0,990	0,997 5	1	1	1	–	–
Ac. di-*n*-dodécyl-DTPH...............	–	0,878 3	–	0,977 8	0,993 8	1	1	–	–	–	–	–
Ac. bis-di-isobutyl-méthyl-DTPH.......	–	–	–	–	–	0,839 6	–	0,966 7	0,984 5	0,992 8	1	1
Ac. dicyclohexyl-DTPH...............	0,683 5	0,822 1	–	0,965	0,989 4	1	1	–	–	–	–	–
Ac. diphényl-DTPH..................	0,678 8	0,885 5	–	0,988 4	1	1	1	–	–	–	–	–

réactif et pour une durée d'agitation t, nous avons calculé le rapport y_t/y_∞, de la concentration de l'élément extrait en phase organique au temps t à la concentration de celui-ci en phase organique à l'équilibre (temps infini). Il est évident que dans le cas où l'équilibre chimique est atteint, le rapport y_t/y_∞ sera égal à 1. Les résultats obtenus pour huit réactifs sont rassemblés dans les tableaux I et IL

CONCLUSIONS. – Les résultats obtenus à partir des différents réactifs montrent que la vitesse de la réaction d'extraction du zinc est beaucoup plus grande que la vitesse de la réaction d'extraction du nickel. Seule cette dernière dépend de façon importante de la taille du groupement alkyle, des chaînes carbonées longues ou ramifiées.

Avec l'acide diphényl-DTPH, on observe une vitesse d'extraction comparable à celle de l'acide di-*n*-octyl-DTPH, bien que ce dernier soit beaucoup moins soluble en phase aqueuse que l'acide diphényl-DTPH.

Bien que, à l'équilibre, les isothermes de partage montrent que le nickel est mieux extrait que le zinc ([7]) il est possible, en opérant avec des temps d'agitation brefs, d'obtenir une extraction préférentielle du zinc.

Les différences entre les vitesses d'extraction du zinc et du nickel sont probablement liées aux différences de comportement des ions Zn^{2+} et Ni^{2+} vis-à-vis de l'hydratation. En solution aqueuse, les ions Zn^{2+} et Ni^{2+} sont respectivement tétrahydraté et hexahydraté ([8]). Les réactions d'extration peuvent se produire selon :

$$\left\{\begin{array}{lcl} Zn(H_2O)_4^{2+} & \rightarrow & Zn^{2+}+4\,H_2O, \\ Zn_{aq}^{2+}+2\,HL_{org} & \rightleftarrows & ZnL_{2_{org}}+2\,H_{aq}^{+} \end{array}\right.$$

et

$$\left\{\begin{array}{lcl} Ni(H_2O)_6^{2+} & \rightarrow & Ni^{2+}+6\,H_2O, \\ Ni_{aq}^{2+}+2\,HL_{org} & \rightleftarrows & NiL_{2_{org}}+2\,H_{aq}^{+}. \end{array}\right.$$

Si l'on admet que les vitesses des réactions de formation de complexes sont du même ordre de grandeur pour les deux cations, la différence de comportement observée serait liée aux différences de vitesse des réactions de déshydratation.

Monsieur J.-L. Sabot, après nous avoir fourni les réactifs, nous a aidé de ses conseils.

(*) Séance du 28 mars 1977.

([1]) H. HANDLEY et J. A. DEAN, *Anal. Chem.*, 34, 1962, p. 1312.
([2]) J.-L. SABOT et D. BAUER (à paraître).
([3]) H. NEDJATE, J.-L. SABOT et D. BAUER (à paraître).
([4]) H. BODE et W. ARNSWALD, *Z. Anal. Chem.*, 142, 1954, p. 414.
([5]) D. N. BERNHART dans *Treatrise on Analytical Chemistry*, de I. M. KOLTHOFF et P. J. ELVING, Interscience, New York, 1966, p. 3310.
([6]) G. CHARLOT, *Analyse quantitative minérale*, 5e éd., Masson, Paris, 1966.
([7]) H. NEDJATE et J.-L. SABOT (à paraître).
([8]) P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, V et XVIII, Masson, Paris, 1962.

Laboratoire de Chimie analytique,
École supérieure de Physique
et Chimie de Paris,
10, *rue Vauquelin,*
75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de quelques sections du système ternaire* Ga-Ge-Te. *Composé* GaGeTe. Note (*) de **Gabrielle Kra**, **Rose Eholie** et **Jean Flahaut**, présentée par M. Georges Champetier.

Description des diagrammes de phase des quasi binaires Ga_2Te_3-GeTe et GaTe-Ge. Ce dernier contient le composé GaGeTe, qui subit une décomposition péritectique à 800°C. Il est rhombo-édrique, R 3 *m* ou R $\bar{3}$ *m*, avec en notation hexagonale $a = 4{,}05$ Å, $c = 34{,}65$ Å, Z = 6.

Description of the phase diagrams of the quasi binary systems Ga_2Te_3-GeTe *and* GaTe-Ge. *The last one contains a coumpound* GaGeTe, *which has a peritectic decomposition at* 800°C; *it is rhombo-hedral,* R 3 *m or* R $\bar{3}$ *m; its parameters in the equivalent hexagonal cell are:* $a = 4.05$ Å, $c = 34.65$ Å. *The rhombohedral cell contains two formulas.*

Le système ternaire Ga-Ge-Te a été décrit en 1972 par Nasirov, Zargarova et Akperov [([1]) à ([4])]. Ces auteurs mettent en évidence deux composés ternaires $GaGeTe_2$ et Ga_2GeTe_3 situés sur la section quasi binaire GaTe-GeTe. Il ressort de leur étude cristallographique que ces deux composés cristallisent dans le même système hexagonal, type GaTe, les paramètres cristallins étant :

$GaGeTe_2$: $a = 4{,}02$ Å, $c = 16{,}82$ Å;

Ga_2GeTe_3 : $a = 4{,}05$ Å, $c = 16{,}87$ Å.

$GaGeTe_2$ a une fusion congruente à 750°C, tandis que Ga_2GeTe_3 subit une décomposition péritectique à 800°C. Nasirov et coll. donnent une vue générale des nappes du liquidus. Ils en déduisent l'existence de cinq sections quasi binaires : GeTe-GaTe, GaTe-Ge, $GaGeTe_2$-Ge, $GaGeTe_2$-Te, et $GaGeTe_2$-Ga_2Te_3.

Nous avons repris entièrement l'étude de ce système pour les raisons suivantes.

D'une part, l'attribution de la même maille, et de paramètres presque identiques, à deux composés de formules très différentes l'une de l'autre est surprenante. Nous verrons par la suite que ces deux composés n'existent pas. Il en résulte que les sections du diagramme ternaire étudiées par Nasirov et coll., et qui s'articulent toutes sur le composé $GaGeTe_2$ n'ont pas de signification.

D'autre part, nous avons constaté que la section GaTe-GeTe n'est pas un quasi binaire. Elle est en réalité une coupe dans le système ternaire Ga-Ge-Te, qui rencontre successivement trois triangles secondaires (GaTe-GaGeTe-Ga_2Te_3; Ga_2Te_3-GaGeTe-Ge; Ga_2Te_3-Ge-GeTe).

Nous avons étudié diverses sections du ternaire Ga-Ge-Te qui nous ont conduits à sa description complète. Deux de ces sections : Ga_2Te_3-GeTe et GaTe-Ge, sont des quasi binaires que nous avons choisi de décrire dans cette Note.

Les échantillons sont préparés par union directe des éléments en ampoule scellée. La température est progressivement portée à 1200°C; les produits, trempés, sont broyés et recuits à 550°C (section Ga_2Te_3-GeTe) ou à 700°C (section GaTe-Ge). Les compositions indiquées dans cette Note sont définies par le rapport atomes Ge/atomes Ga+Ge.

SECTION QUASI BINAIRE Ga_2Te_3-GeTe. — Cette section a été étudiée par Sysoeva et coll. ([6]) : il existerait un domaine d'homogénéité entre 0 et 5 moles Ga_2Te_3 p. cent.

Les diffractogrammes de poudre ne révèlent que les raies des composés binaires Ga_2Te_3 et GeTe sans aucune variation des paramètres cristallins aux voisinages des deux composés extrêmes; nous ne confirmons donc pas la présence de la solution solide précédente.

Le diagramme des phases (*fig.* 1) du système Ga_2Te_3-GeTe ne montre qu'un simple eutectique, situé à une composition $\rho = 59$ p. cent en atomes de gallium d'après la courbe de Tammann, et fondant à 650°C.

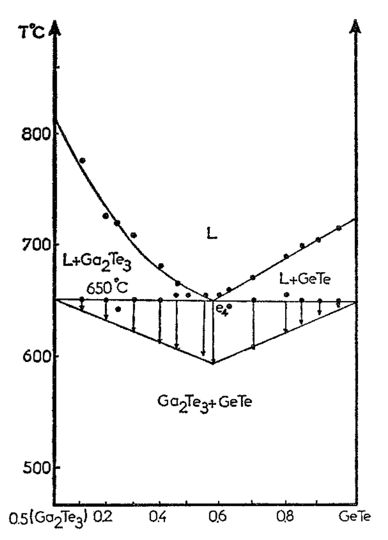


Fig. 1. — Diagramme de phase du système Ga_2Te_3-GeTe; en abscisses, rapports atomiques Ge/Ge + Ga.

De part et d'autre de cette section, la vallée eutectique descend soit vers l'eutectique ternaire E_2 (640°C) du triangle Ga_2Te_3-Ge-GeTe soit vers l'eutectique ternaire E_3 (365°C) du triangle Ga_2Te_3-GeTe-Te. Ainsi, dans la section Ga_2Te_3-GeTe l'eutectique e_4 a la forme d'une selle; par ailleurs la vallée péritectique issue de GeTe, composé à la limite de la congruence, ne rencontre pas cette section mais descend vers l'eutectique E_2.

En conséquence, le composé GeTe a, dans le système Ga_2Te_3-GeTe, le comportement d'un composé congruent, fait déjà observé dans le système GeS_2-GeTe ([5]). De toutes ces observations, il résulte que cette section est un quasi binaire.

Section quasi binaire GaTe-Ge. — Cette section n'a fait jusqu'à présent l'objet d'aucune description.

Les thermogrammes obtenus par A.T.D. nous ont permis de construire le diagramme de phase (*fig.* 2) qui révèle l'existence d'un composé défini de formule GaGeTe. Cette phase subit une décomposition péritectique à 800°C, suivant : GaGeTe $\rightleftarrows$ L + Ge.

Entre GaTe et GaGeTe se forme un eutectique qui fond à 790°C pour une composition de 38 p. cent en atomes de germanium.

Les diffractogrammes de poudre confirment l'existence de la phase GaGeTe. En effet pour la composition $\rho = 0{,}5$ toutes les réflexions obtenues sont différentes de celles des composés constituants. Pour les échantillons correspondants à $0 < \rho < 0{,}5$ les diagrammes

révèlent uniquement des réflexions de GaGeTe et de GaTe tandis que pour les compositions $0,5 < \rho < 1$ nous n'observons que les réflexions de GaGeTe et de Ge.

De part et d'autre de cette section la vallée eutectique descend vers des péritectiques ternaires. Cette section, en forme de selle, est donc un quasi-binaire.

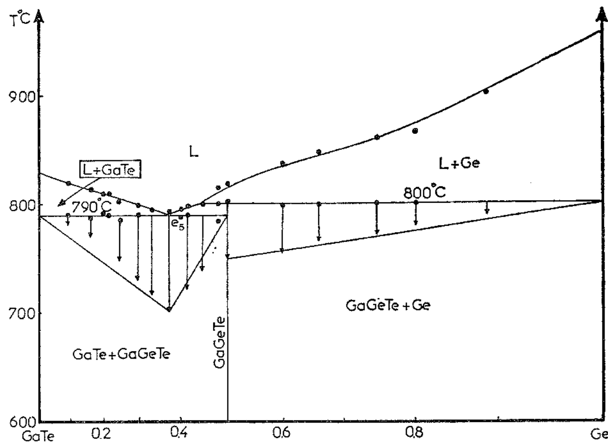


Fig. 2. — Diagramme de phase du système GaTe-Ge; en abscisses, rapports atomiques Ge/Ga + Ge.

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPOSÉ TERNAIRE GaGeTe. — Ce composé se présente sous forme de petits cristaux lamellaires, très facilement clivables, enchevêtrés les uns dans les autres. Il est difficile d'obtenir dans la masse polycristalline des monocristaux

TABLEAU

Diffractogramme du composé GaGeTe

I	d (Å)	Indices notation hexagonale	I	d (Å)	Indices notation hexagonale
27	5,78	0 0 6			1 1 0
100	3,85	0 0 9	28	2,023	ou
3	3,471	1 0 1			1 1 14
9	3,424	1 0 2	3	1,926	0 0 18
3	3,245	1 0 4	15	1,843	1 0 16
17	3,129	1 0 5	6	1,790	1 1 9
1	2,891	0 0 12	1	1,699	2 0 5
1	2,859	1 0 7			0 0 21
8	2,728	1 0 8	11	1,650	ou
3	2,341	1 0 11			0 2 7
6	2,311	0 0 15	2	1,619	1 0 19
4	2,120	1 0 13	1	1,554	1 0 20

de bonne qualité. L'étude structurale a donc été faite sur des monocristaux imparfaits à l'aide des diagrammes de Weissenberg et de précession.

Le réseau est rhomboédrique. de paramètres, en notation hexagonale :

$$a = 4{,}05\ \text{Å}, \qquad c = 34{,}65\ \text{Å}.$$

La maille hexagonale équivalente contient 6 masses formulaires, et la maille rhomboédrique 2. La masse volumique calculée est de 5,46 g cm^{-3}; la densité mesurée est 5,3. Le diffractogramme de ce composé est décrit dans le tableau.

Nous nous proposons de décrire prochainement le diagramme de phases du système ternaire.

(*) Séance du 2 mai 1977.

(1) M. I. Zaragarova et M. M. Akperov, *Azerbajdzh. Khim. Zh.*, n° 2, 1972, p. 124.

(2) Y. N. Nasirov, M. I. Zargarova et M. M. Akperov, *Dokl. Akad. Nauk Azerb. S.S.S.R.*, 24, n° 1, 1968, p. 8.

(3) Y. N. Nasirov, M. I. Zargarova et M. M. Akperov, *Dokl. Akad. Nauk Azerb. S.S.S.R.*, 24, n° 7, 1968, p. 28-31.

(4) Y. N. Nasirov, M. I. Zargarova, R. S. Gamidov et M. M. Akperov, *Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. Neorg. Mater.*, 6, (5), 1970, p. 990-991.

(5) S. Lacordaire, J. Rivet, P. Khodadad et J. Flahaut, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1930.

(6) L. M. Sysoeva, E. Y. Lev et N. V. Kolomiets, *Tiz. Tekh, Poluprov*, 4, 1970, p. 1359-1364.

G. K. et R. E. :

Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences d'Abidjan,
B.P. n° 4322
Abidjan,
Côte-d'Ivoire;

J. F. :

Laboratoire de Chimie minérale
Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques
de Paris-Luxembourg,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75270 *Paris Cedex* 06.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des homocuprates d'alkyllithium sur quelques acides et esters α-bromés. Une nouvelle méthode d'alkylation des acides et esters carboxyliques.* Note (*) de **Claude Lion**, présentée par M. Henri Normant.

L'addition des homocuprates d'alkyllithium sur un acide et les esters carboxyliques α-bromés permet après réaction avec un halogénure d'alkyle, l'accès à l'acide et aux esters alkylés correspondants. Cette méthode. nouvelle voie de synthèse d'esters, en permettant l'introduction de groupe alkyle dans les structures étudiées, montre la généralité de la réaction d'alkylation des composés carbonylés α-bromés par les homocuprates d'alkyllithium.

The addition of alkyllithium homocuprates to α-bromoesters and a carboxylic acid yields, after reaction with alkyl halides, the corresponding alkylated esters and acid. This method, a new synthetic route to esters shows the generality of the susceptibility to alkylation of α-bromocarbonyl compounds by alkyllithium homocuprates.

Au cours de ces dernières années, la synthèse des acides et des esters carboxyliques a pris un essor croissant. Ces composés ont surtout été utilisés dans notre laboratoire comme précurseurs dans la préparation de cétones [méthode de synthèse du type D ([1])]. Les voies d'accès à ces composés sont pour les plus récentes, l'alkylation de structures intermédiaires moins substituées sous forme de leur énolate de lithium [([2]) à ([5])], de cuivre ([6]) ou de leur diméthyl-4.4 oxazolines-2 ([7]), par les halogénures d'alkyle. D'autres méthodes efficaces, comme l'action des organoboranes sur les α-bromo ([8]) ou α-diazoesters ([9]), ont fait l'objet de nombreuses recherches.

Dans cette Note, nous décrivons une nouvelle méthode d'alkylation des acides et esters carboxyliques via *leurs dérivés α-bromés par action des homocuprates d'alkyllithium.* Cette réaction proposée par Dubois et coll. pour la synthèse de cétones substituées à partir des α-bromocétones correspondantes [([10]), ([11])] exploite la faible réactivité des homocuprates d'alkyllithium vis-à-vis de la fonction carbonyle [([12]), ([13]), ([14])] et leur possibilité de substitution de groupes halogènes avec formation d'une liaison carbone-carbone [([15]), ([16]), ([17])]. Nous avons généralisé cette méthode en nous adressant à d'autres groupes fonctionnels α-bromés ([18]). Nous montrons que l'action des homocuprates d'alkyllithium sur un acide ou ester α-halogéné permet l'introduction d'un groupe alkyle au site bromé après addition d'un halogénure d'alkyle; l'accès aux acides et esters plus substitués, première étape de synthèse des cétones, devient ainsi possible ([19]).

Notre étude a principalement porté sur les composés suivants :

$BrCH_2COOEt$ (**1**), $CH_3CH_2CHBrCOOEt$ (**2**), $CH_3CH_2CH_2CHBrCOOEt$ (**3**),

$(CH_3)_2CBrCOOEt$ (**4**), $(CH_3)_2CBrCOOH$ (**5**)

L'addition de ces produits à un grand excès de cuprate d'alkyllithium suivie d'hydrolyse conduit au produit de réduction alors qu'en *présence d'halogénure d'alkyle,* on isole le composé alkylé correspondant, à côté des produits de condensation parasites. Nos résultats se trouvent dans le tableau.

Alors que la réaction est généralement décrite pour conduire à des produits de condensation du type Claisen [([5]), ([19])], il apparaît que dans nos conditions expérimentales, elle permet la préparation à côté de ces produits, d'esters et d'acides carboxyliques plus

 C. R. Acad. Sc. Paris, t. 284 (6 juin 1977)

TABLEAU

Action des homocuprates d'alkyllithium sur quelques acides et esters carboxyliques α-bromés suivie d'hydrolyse ou d'alkylation par RX

Expérience N°	Acide ou ester α-bromé	R_2CuLi R =	Addition de	Produit (Rdt %)
1.		Me	H_2O	EtCOOEt (43)
2.	$BrCH_2COOEt$ **1**	Me	MeI	EtCOOEt (69)
3.		Et	H_2O	*n* PrCOOEt (13)
4.	$CH_3CH_2CHBrCOOEt$ **2**	Me	H_2O	*sec* BuCOOEt (58)
5.		Me	MeI	*sec* BuCOOEt (92)
6.		Me	MeI	*n* PrCH (Me) COOEt (76)
7.	$CH_3CH_2CH_2CHBrCOOEt$ **3**	Et	H_2O	*n* PrCH (Et) COOEt (30)
8.		Et	EtBr	*n* PrCH (Et) COOEt (61)
9.		Me	MeI	*t* BuCOOEt (91)
10.	$(CH_3)_2CBrCOOEt$ **4**	Et	EtBr	*t* AmCOOEt (48)
11.		*i* Pr	*i* PrI	*i* $PrMe_2CCOOEt$ (14)
12.		*t* Bu	–	*i* $PrCOCMe_2COOEt$ (46)
13.	$(CH_3)_2CBrCOOH$ **5**	Me	MeI	*t* BuCOOH (73)

substitués. Nos résultats montrent d'autre part l'analogie de la réaction avec celle des α-bromocétones [10] : principalement échange halogène-métal avec formation d'un énolate métallique susceptible par hydrolyse de conduire au composé réduit, alors qu'avec un halogénure d'alcoyle, le produit alkylé est isolé :

$$RR'CBrCOOEt + R''_2CuLi \longrightarrow RR'C{=}C(O^{-}\,Cu^{+})OEt$$

$$\xrightarrow{H_2O} RR'CHCOOEt \qquad \xrightarrow{R''X} RR'R''CCOOEt$$

↓

Produits de condensation

Cette méthode est valable, contrairement à celle qui utilise l'énolate de lithium de l'ester, formé par action du lithium métallique sur l'α-bromoester, pour des structures à groupe halogène non tertiaire [20]. Elle trouve néanmoins ses limites contrairement à la réaction analogue sur les α-bromocétones [10] par la difficulté sinon l'impossibilité d'introduire un groupe tertiaire dans les structures considérées (expérience 12). [21].

En conclusion, l'alkylation par les homocuprates d'alkyllithium peut être utilisée pour des synthèses de composés carbonylés α-substitués. En effet, cétones, esters et acides sont alkylables par cette méthode. La nature du groupe alkyle de l'homocuprate a une grande influence sur les rendements de la réaction : l'introduction d'un méthyle est facilitée par rapport à celles de groupes éthyle et isopropyle elles-mêmes plus aisées qu'avec le groupe tertiobutyle.

(*) Séance du 25 avril 1977.

([1]) J. E. Dubois, F. Hennequin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3572; J. E. Dubois, F. Hennequin et M. Boussu, *Ibid*, 1969, p. 3618.

([2]) R. J. Cregge, J. L. Hermann, C. S. Lee, J. E. Richman et R. H. Schlessinger, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 2425; J. L. Hermann et R. H. Schlessinger, *Ibid*, p. 2429.

([3]) M. W. Rathke et A. Lindert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 2318, 4605.

([4]) P. L. Creger, *Ibid*, 89, 1967, p. 2500; 92, 1970, p. 1396; *J. Org. Chem.*, 37, 1972, p. 1907.

([5]) J. Villieras, P. Pierrot, M. Bourgain et J. F. Normant, *J. Organometallic Chem.*, 102, 1975, p. 129.

([6]) I. Kawajima et Y. Doi, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 1163.

([7]) A. I. Meyers, D. L. Temple, R. L. Nolen et E. D. Mihelich, *J. Org. Chem.*, 39, 1974, p. 2774.

([8]) H. C. Brown, M. M. Rogic, M. W. Rathke et G. W. Kabalka, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 818, 1911.

([9]) J. Hooz et D. M. Hunn, *Ibid*, 91, 1969, p. 6195; H. C. Brown, M. M. Midland et A. B. Levy, *Ibid*, 94, 1972, p. 3662.

([10]) J. E. Dubois, C. Lion et C. Moulineau, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 177; J. E. Dubois et C. Lion, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1377; *Tetrahedron*, 31, 1975, p. 1223, 1227.

([11]) G. H. Posner et J. Sterling, *J. Amer Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 3076; G. H. Posner et coll. *Ibid*, 95, 1973, p. 7788.

([12]) C. A. Heinrich et L. D. Rosenblum, *Ibid*, 96, 1974, p. 3654 et réf. cit.

([13]) J. E. Dubois, M. Boussu et C. Lion, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 829; J. E. Dubois et M. Boussu. *Tetrahedron*, 29, 1973, p. 3943.

([14]) G. H. Posner, C. E. Whitten et P. E. McFarland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 5106.

([15]) A. F. Scott et W. D. Cotton, *Chem. Comm.*, 1973, p. 320.

([16]) A. F. Worm et J. W. Brewster, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 949.

([17]) E. J. Corey et G. H. Posner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3911; 90, 1968, p. 5615.

([18]) L'action des homocuprates de vinyl- et d'aryllithium sur le bromacétate d'éthyle a déjà été étudié par O. P. Vig, J. C. Kapur et S. D. Sharma, *J. Ind. Chem. Soc.*, 45, 1968, p. 734; 46, 1969, p. 167.

([19]) Notons que l'alkylation des α, α-chloroesters par les cuprates d'alkyllithium est également une réaction connue. J. Villieras, J. R. Disnar, D. Masure et J. F. Normant, *J. Organometallic Chem.*, 57, 1973, p. C 95; 81, 1974, p. 281, 295.

([20]) En effet, la formation d'un énolate par action du lithium métallique sur une α-bromocétone (*voir* J. E. Dubois, P. Fournier et C. Lion, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 965) appliquée aux α-bromoesters ne fournit que le produit de réduction quand le carbone porteur de l'halogène est substitué par un atome d'hydrogène [([5]), et J. E. Dubois et C. Lion, travaux inédits].

([21]) Dans le cas de l'expérience 12, seul le produit de condensation du type Claisen est isolé avec un rendement satisfaisant.

Laboratoire de Chimie Organique Physique
de l'Université Paris-VII,
associé au C.N.R.S.,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction d'imino-éthers-*1.3 N-*substitués sur le benzène. Synthèse de phénylalcoylamines acylées par condensation d'imino-éthers-*1.3 *cycliques.*
Note (*) de **Alain Forestière** et **Bernard Sillion**, présentée par M. Louis Néel.

On décrit une réaction sur le benzène des Δ-2 oxazolines-1.3 et Δ-2 H-4 dihydro-5.6 oxazines-1.3, substituées en 2, conduisant aux phényl-2 éthylamines et phényl-3 propylamines acylées. Une réaction similaire est observée avec d'autres types d'imino-éthers N-substitués.

The reaction of 2-*substituted*-2-1,3-*oxazolines and* 2-5,6-*dihydro*-4H-1,3-*oxazines with benzene catalysed by* $AlCl_3$ *gives the corresponding* N-*acylated* 2-*phenylethylamine and* 3-*phenylpropylamine in high yields. The same type of reaction occurs with non cyclic iminoethers.*

Les imino-éthers prennent de plus en plus d'importance comme intermédiaires de synthèse ([1]). Cependant, leurs réactions de condensation sur les aromatiques en présence d'acide de Lewis n'a été mentionnée que dans des cas particuliers ([2]) et ([3]).

Nous nous proposons de décrire ici les réactions des Δ-2 oxazolines 1.3, **I** et Δ-2 H-4 dihydro-5.6 oxazines-1.3, **II** sur le benzène, conduisant aux phényl-2 éthylamines acylées, **III**, et aux phényl-3 propylamines acylées, **IV**.

$$R-C\langle_{O}^{N}\rangle(CH_2)_n + C_6H_6 \xrightarrow{2\ AlCl_3} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}NH-(CH_2)_n-C_6H_5$$

I n = 2 III n = 2

II n = 3 IV n = 3

Les Δ-2 oxazolines, **I**, Δ-2 H-4 dihydro-5.6 oxazines, **II**, sont obtenues par condensation d'un amino-alcool sur un nitrile selon la méthode de W. Seeliger ([4]).

Conditions opératoires. — Les conditions de la réaction ont été déterminées dans le cas de la méthyl-2 oxazoline-1.3, **I** *a*, et appliquées à tous les iminoéthers cycliques étudiés dans les tableaux I et II.

Les condensations sur le benzène sont effectuées en faisant réagir une mole d'imino-éther, deux moles de chlorure d'aluminium et 9 moles de benzène pendant 16 h à 80°C. Le produit de réaction est ensuite hydrolysé, la phase organique neutralisée, lavée, est évaporée et les amides purifiés par distillation ou cristallisation.

Le rapport $AlCl_3$/imino-éther doit être égal à 2 pour que les rendements soient élevés; des essais effectués avec un rapport molaire $AlCl_3$/imino-éther égal à 1 ne conduisent pas, dans les mêmes conditions, à la formation d'amine acylée **III** *a*. On n'isole en fin de réaction que le produit d'hydrolyse de l'imino-éther cyclique.

Analyse des résultats. — Les résultats sont rassemblés dans les tableaux I et II.

La nature du substituant R_1 en position 2 sur l'imino-éther cyclique ne semble pas avoir une grande influence sur le cours de la réaction et les rendements en phényl-2 éthylamines acylées **III** *a*, **III** *b*, **III** *c*, **III** *d* et en phényl-3 propylamines acylées **IV** *a*, **IV** *b* et **IV** *c* sont élevés.

TABLEAU I

Oxazoline	Amine acylée (rendement)	Produits secondaires identifiés (rendements)
$R_1-C(=N-C(R_2)(R_3)-C(H)(R_4)-O)$	$C_6H_5-CH(R_4)-C(R_2,R_3)-NH-CO-R_1$	
Ia $R_1 = CH_3$; $R_2, R_3, R_4 = H$	IIIa $R_1 = CH_3$; $R_2, R_3, R_4 = H$ (85%)	Diphényl-1,2 éthane; V (traces)
Ib $R_1 = {}_nC_7H_{15}$; $R_2, R_3, R_4 = H$	IIIb $R_1 = {}_nC_7H_{15}$; $R_2, R_3, R_4 = H$ (90%)	V "
Ic $R_1 = C_6H_5CH_2$; $R_2, R_3, R_4 = H$	IIIc $R_1 = C_6H_5CH_2$; $R_2, R_3, R_4 = H$ (98%)	V "
Id $R_1 = C_6H_5$; $R_2, R_3, R_4 = H$	IIId $R_1 = C_6H_5$; $R_2, R_3, R_4 = H$ (68%)	V (traces); $C_6H_5-CONH-CH_2-CH_2OH$ (22%)
Ie $R_1 = C_6H_5$; $R_2, R_3 = H$; $R_4 = CH_3$	IIIe $R_1 = C_6H_5$; $R_2, R_3 = H$; $R_4 = CH_3$ (98%)	
If $R_1 = C_6H_5CH_2$; $R_2, R_3 = CH_3$; $R_4 = H$	IIIf (0%)	$C_6H_5-CH_2-CH-(CH_3)_2$ (4%); $C_6H_5-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$ (4%); $C_6H_5-CH_2-CN$ (57%); $C_6H_5-CH_2-CO-NH-C-(CH_3)_2-CH_2OH$ (9%)

TABLEAU II

Oxazine	Amine acylée (rendement)	Produits secondaires
$R-C(=N-CH_2-CH_2-CH_2-O)$	$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-NH-COR$	
IIa $R = CH_3$	IVa $R = CH_3$ (55%)	Traces d'hydrocarbures
IIb $R = C_6H_5CH_2$	IVb $R = C_6H_5CH_2$ (83%)	"
IIc $R = C_6H_5$	IVc $R = C_6H_5$ (98%)	"

L'effet de substituants méthylés sur les positions 4 ou 5 du cycle oxazoline est nettement plus marqué. Lorsqu'un méthyle se trouve en position 5 (en α de l'oxygène) comme dans le cas de l'axazoline **I** *e*, l'électrophilie du carbone est augmentée et le rendement est plus élevé que dans le cas de l'oxazoline non méthylée **I** *d* correspondante. Par contre, lorsque la position 4 (en α de l'azote) est diméthylée comme dans le cas de la benzyl-2 diméthyl-4.4 oxazoline-1.3, **I** *f*, le cours de la réaction est modifié; on n'observe plus d'alcoylation du benzène, mais une coupure au niveau de la liaison entre l'azote et le carbone porteur des méthyles, ce qui conduit principalement au phénylacétonitrile.

Dans toutes ces réactions, il est possible de mettre en évidence des traces d'hydrocarbures. Dans le cas des oxazolines **I** *a*, **I** *b*, **I** *c*, **I** *d*, nous avons pu caractériser le diphényléthane. Ce produit provient d'une réaction d'alcoylation inhabituelle du benzène par les amides secondaires formés.

TABLEAU III

Imino-éther	Produit principal	Produit secondaire
VI $C_6H_5-C(=N-C_6H_5)(O-C_2H_5)$	$C_6H_5-C_2H_5$ (82%) $C_6H_5-CO-NH-C_6H_5$ (87%)	
VII CH_2-CH_2 / CH_2 – O – $C=N-C_6H_{11}$ (cycle)	$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-CO-NH-C_6H_{11}$ (26%)	$C_6H_5-C_6H_{11}$ (29%) $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-CO-NH_2$ (22,5%)

La réaction d'alcoylation du benzène semble se produire avec tous les types d'imino-éthers N-substitués. Nous avons en effet appliqué les conditions de la réaction au N-phényl benzimidate d'éthyle **VI** et au N-cyclohexyl imino-2 tétrahydrofuranne **VII** préparé suivant la méthode de C. J. M. Stirling ([5]). Les résultats sont présentés sur le tableau **III**. Dans le cas du composé **VII**, on peut remarquer qu'en plus de la réaction attendue conduisant au N-cyclohexyl phényl-4 butyramide, on observe une importante réaction secondaire de cet amide qui réagit sur le benzène avec formation de cyclohexyl benzène et phényl-4 butyramide.

Le mécanisme de cette réaction d'alcoylation par les imino-éthers et en particulier la nature du complexe imino-éther (1 mole) $AlCl_3$ (2 moles) responsable de la réactiou est en cours d'étude.

(*) Séance du 18 avril 1977.

(1) J. A. Frump, *Chem. Reviews*, 71, 1971, p. 483; A. I. Meyer et E. D. Mihelich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15, n° 5, 1976, p. 270-81.
(2) F. Cramer et N. N. Hennrich, *Chem. Ber.*, 94, p. 676-281, 1961.
(3) German Patent, 1, 292, 659, 1969.
(4) W. Seeliger et H. H. Witte, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 11, n° 4, 1972.
(5) C. J. M. Stirling, *J.C.S.*, 255, 1960.

Institut français du Pétrole,
Établissement de Recherche,
C.E.N.-G 85 X,
38041 *Grenoble Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Vibrations d'ensemble et vibrations de réseau dans les acides gras saturés. Spectres Raman de basse fréquence et champ de force de symétrie locale de la forme cristalline* C *de l'acide stéarique.* Note (*) de **Gérard Vergoten, Guy Fleury, Yoshiki Ogawa, Issei Harada, Mitsuo Tasumi** et **Takehiko Shimanouchi**, transmise par M. Jean Barriol.

Les spectres Raman de basse fréquence de l'acide stéarique $CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$ ont été enregistrés à 173, 298 et 323 K. De nombreuses bandes ont été mises en évidence dans l'intervalle spectral 0-200 cm^{-1} pour la première fois. Ces bandes ont été attribuées aux mouvements du squelette hydrocarboné et aux mouvements du réseau cristallin à l'aide d'un calcul de fréquences de vibration du cristal d'acide stéarique dans sa forme C. Ce calcul a nécessité la détermination du champ de force de symétrie locale de la chaîne alcoyle par raffinement sur les fréquences de divers alcanes. En ce qui concerne le groupement carboxylique, les constantes de force de symétrie locale ont été obtenues à la suite du calcul des fréquences de vibration de la molécule libre d'acide adipique $(CH_2CH_2CO_2H)_2$.

Low frequency Raman spectra of stearic acid $CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$ *have been recorded at* 173, 298 *and* 323 K. *Lots of bands have been observed in the spectral range* 0-200 cm^{-1} *which have been assigned to overall vibrations and lattice vibrations on the basis of a normal coordinate treatment of the crystalline C form of the compound. This treatment was performed using the local symmetry force field of normal paraffins. Local symmetry force constants of carboxylic group were obtained from a calculation carried out for adipic acid* $(CH_2CH_2CO_2H)_2$.

Dans une précédente Note (1), nous avons présenté les résultats expérimentaux relatifs aux vibrations « accordéon » (ou longitudinales acoustiques d'ordre 1) dans les acides gras saturés. Ces vibrations de basse fréquence représentent un type de mouvement d'ensemble de la chaîne hydrocarbonée parmi les quatre décrits dans la littérature (2). A ces vibrations « accordéon » correspondent des raies Raman intenses dont les fréquences varient avec la longueur de la chaîne de façon inversement proportionnelle. De nombreuses autres bandes de plus basse fréquence sont observées dans les spectres Raman qui doivent être attribuées aux modes de réseaux et modes de vibrations du squelette de type transverse acoustique.

Dans le but d'attribuer les bandes observées aux divers modes de vibrations, nous avons effectué le calcul des fréquences de la forme cristalline C d'acide stéarique.

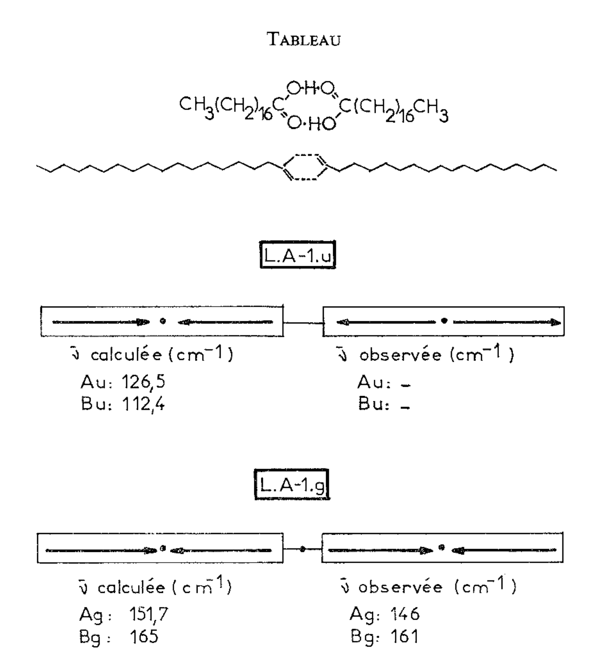
L'acide stéarique présente plusieurs formes cristallines possibles suivant la méthode de cristallisation parmi lesquelles les formes B et C. La forme B est la forme la plus stable à température ambiante, mais à 46°C elle se transforme irréversiblement en la forme C, stable jusqu'au point de fusion. La structure cristalline de la forme B a été déterminée par Larsson et coll. (3). La maille élémentaire est monoclinique [groupe spatial $C_{2h}^5(P_{21/a})$] a pour paramètres $a = 5,591$ Å, $b = 7,404$ Å, $c = 49,38$ Å, $\beta = 117°22'$ et possède 4 molécules.

Les positions atomiques données dans ce travail conduisent à des distances CC et des angles CCC de valeurs très irrégulières qui rendent difficile un calcul de fréquence de vibration de cette forme cristalline. La forme cristalline C a été étudiée récemment (4). La maille est monoclinique [$C_{2h}^5(P_{21/a})$], les paramètres cristallins sont $a = 9,36$ Å, $b = 4,95$ Å, $c = 50,70$ Å, $\beta = 128°15'$.

La maille possède 4 molécules.

La molécule est pratiquement plane et les distances CC égales environ à 1,54 Å, les angles CCC sont tétraédriques. Nous avons donc effectué le calcul des fréquences des vibrations de cette structure cristalline plus régulière. Pour chacune des 4 molécules de la maille élémentaire, on définit 162 coordonnées de symétrie locale à partir de 180 coordonnées internes, auxquelles on ajoute 3 coordonnées de rotation d'ensemble et 3 coordonnées

TABLEAU



de translation d'ensemble. Les mouvements correspondants se couplent suivant les éléments de symétrie du groupe spatial C_{2h}^5 pour donner 168 vibrations de type A *g*, 168 vibrations B *g*, 167 vibrations A *u* et 166 vibrations B *u*. Le programme de calcul utilisé est le programme CVOA décrit par Takeuchi ([5]), le champ de force intramoléculaire est le champ de force de symétrie locale ([6]). Les constantes de force intramoléculaires ont été déterminées par raffinement sur les fréquences de différentes paraffines et de l'acide adipique $(CH_2CH_2CO_2H)_2$. En ce qui concerne le champ de forces intermoléculaires, il a été défini 5 constantes de forces intermoléculaires décrivant les interactions de type liaison hydrogène entre les groupements carboxyliques de 2 molécules d'acide stéarique consistant en une constante d'élongation O...H, une constante de déformation angulaire C=O...H, deux constantes de déformation linéaire O–H...O et une constante de torsion C=O.

En ce qui concerne les interactions de répulsion entre paires d'atomes non liés, le potentiel est de la forme

$$V = A\exp(-BR) - CR^{-6},$$

où R est la distance entre 2 atomes formant la paire. A, B et C sont des constantes dont l'unité est telle que V soit exprimé en kcal.mole^{-1} et R en angströms.

47 paires H...H [$V = 2\,654 \exp(-3{,}740\ R) - 27{,}30\ R^{-6}$],
22 paires C...C [$V = 83\,630 \exp(-3{,}6\ R) - 568\ R^{-6}$],
101 paires C...H [$V = 8\,766 \exp(-3{,}67\ R) - 125\ R^{-6}$],
9 paires O...O [$V = 223\,000 \exp(-4{,}59\ R) - 245\ R^{-6}$],
10 paires O...C [$V = 438\,500 \exp(-4{,}590\ R) - 294\ R^{-6}$],
12 paires O...H [$V = 41\,850 \exp(-4{,}57\ R) - 96{,}5\ R^{-6}$] ont été prises en compte.

Les résultats complets du calcul seront publiés dans un autre travail. Cependant les conclusions suivantes sont à retenir :

– l'approximation du corps rigide est inadéquate dans le cas du cristal d'acide stéarique. Les modes de réseaux sont fortement couplés aux modes de vibrations intramoléculaires du squelette. Ces derniers sont de 4 types en accord avec Shimanouchi (2) : déformation de l'ensemble de la molécule dans le plan de celle-ci (IPB), déformation d'ensemble hors du plan (OPB), torsion d'ensemble (TW) et mouvements longitudinaux acoustiques (LA);

– en première approximation les 3 premiers types de mouvement peuvent être rapprochés des mouvements correspondants de l'hexatriacontane $C_{36}H_{74}$ (7). Le mouvement accordéon (longitudinal acoustique d'ordre 1) consiste en un mouvement pour lequel il y a couplage entre les déformations angulaires CCC, les élongations CC et les torsions CC;

– contrairement au cas des paraffines, le mouvement accordéon apparaît sensible à l'environnement cristallin. Il correspond bien au mouvement accordéon de la paraffine à 16 atomes de carbone (hexadecane) (8). Le tableau donne une description schématique du mouvement accordéon pour le dimère d'acide stéarique, les fréquences calculées et leur symétrie et les fréquences observées dans les spectres Raman.

(*) Séance du 2 mai 1977.

(1) G. Vergoten, G. Fleury, M. Tasumi et T. Shimanouchi, *Comptes rendus*, 284, série B, 1977, p. 21.
(2) T. Shimanouchi in *Structural Studies of Macromolecules by Spectroscopic Methods*, K. J. Ivin éd., John Wiley and Sons, chap. 5, 1976, p. 59-72.
(3) K. Larsson et E. von Sydow, *Acta Crystallogr.*, 8, 1955, p. 557.
(4) V. Malta, G. Celotti, R. Zannetti et A. P. Martelli, *J. Chem. Soc.*, B., 1971, p. 548.
(5) H. Takeuchi, *Phd. thesis*, Tokyo, décembre 1975.
(6) T. Shimanouchi in *Physical Chemistry*, 4, 1970, p. 233-306.
(7) G. Vergoten, G. Fleury, M. Tasumi et T. Shimanouchi, *Chem. Phys. Lett.*, 19, (2), 1973, p. 191.
(8) H. Takeuchi, T. Shimanouchi, M. Tasumi, G. Vergoten et G. Fleury, *Chem. Phys. Lett.*, 28, (3), 1974, p. 449.

G. V. et G. F. :
Centre de Technologie biomédicale
I.N.S.E.R.M.,
13-17, *rue Camille-Guérin*,
59000 *Lille;*

Y. O., I. H., M. T. et T. S. :
Department of Chemistry,
Faculty of Science,
The University of Tokyo,
Bunkyo-ku,
Tokyo,
Japan.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Cinétique de croissance des grains dans des structures austénitiques* (Cr = 16 % *en poids*, Ni = 14 % *en poids*) *pour différentes teneurs en carbone, après écrouissage par laminage*. Note (*) de **Nguyen Du** et **Pierre Guiraldenq**, présentée par M. Paul Bastien.

Les auteurs déterminent les énergies d'activation de croissance des grains sur des aciers inoxydables austénitiques du type 16-14, à teneur variable en carbone. En fonction des températures et des durées de traitement, différentes énergies d'activation sont trouvées, montrant le rôle dû à la présence d'une phase secondaire (les carbures en particulier) dispersée dans le métal. La migration proprement dite des joints de grains est d'abord contrôlée par un mécanisme d'autodiffusion en volume puis il intervient probablement un mécanisme de migration induite des joints dont l'énergie d'activation est très inférieure à l'autodiffusion intergranulaire.

Authors have measured activation energy of grain growth for austenitic stainless steels (16-14), *with different carbon content. As a function of temperature and time of heat-treatment, several activation energies are found, showing the part taken by a secondary phase* (*carbides*), *randomly localized in the material. Movement of grain boundaries is, at the beginning, controlled by a bulk diffusion mechanism, then by an induced migration of boundaries, characterized by an activation energy lower than that of the grain boundary self-diffusion.*

Dans une étude précédente [1], nous avons montré que la migration des joints de grains de structures austénitiques du type 16 % Cr-14 % Ni, au silicium (0 < Si % < 4), était contrôlée par le seul mécanisme d'autodiffusion en volume, quelle que soit la teneur en silicium.

D'autres résultats [2] montrent, sur des alliages type 18-10, qu'un élément mineur comme le carbone peut modifier au contraire notablement la cinétique de croissance des grains. Afin de préciser le rôle du carbone dans les mêmes aciers, type 16-14, plus stables par écrouissage que les 18-10, nous étudions les trois nuances du tableau I.

TABLEAU I

Composition des aciers (% en poids)

Acier	C	Cr	Ni	Si	Mn	S + P
A................	*0,028*	16,0	14,10	0,11	0,05	0,03
B................	*0,099*	16,4	14,10	0,09	–	–
C................	*0,210*	16,6	14,15	0,20	–	–

Les échantillons sont prélevés dans des bandes de 2,5 mm d'épaisseur, hypertrempées et laminées de 80 % à l'ambiante.

Ils sont ensuite traités en tubes scellés sous vide, entre 900 et 1 200°C et trempés à l'eau. Le diamètre moyen $\overline{D}$ des grains est mesuré par métallographie.

L'énergie d'activation apparente (Q_a) de croissance des grains est déterminée par les relations classiques [1] :

$$\overline{D} = (kt)^n \qquad \text{avec} \quad k = k_0 \exp(-Q_a/RT)$$

ou

$$\overline{D} = [k_0 \exp(-Q_a/RT)\, t]^n,$$

k_0 est une constante, t le temps de traitement à la température T, R la constante des gaz parfaits.

Les droites Log $\bar{D} = f(\text{Log } t)$ et Log $\bar{D} = f(1/T)$ permettent de déterminer l'exposant « n », caractéristique de la croissance des grains, et l'énergie d'activation apparente Q_a.

1. Recristallisation de l'austenite. — Au cours d'un chauffage à 600-750°C, les carbures mixtes, types $M_{23}C_6$, précipitent dans les joints et à l'intérieur des grains. Quand la concentration en carbone est importante (acier C, C = 0,2 %), ces carbures peuvent coalescer avant d'être dissous à plus haute température. Or, il a été montré que la présence d'une deuxième phase dispersée (précipités, inclusions, etc.) joue un rôle important sur

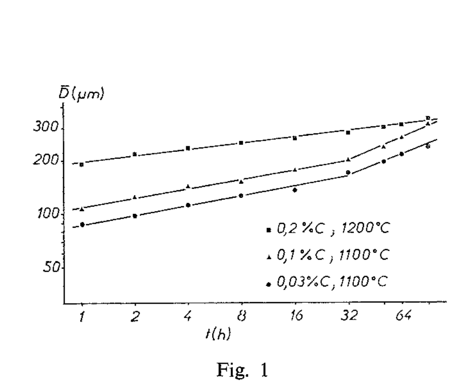


Fig. 1

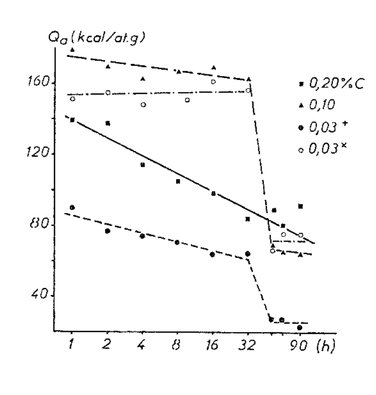


Fig. 2

Fig. 1. — Évolution du diamètre moyen $\bar{D}$ des grains au cours des traitements isothermes.

Fig. 2. — Évolution des énergies d'activation (Q_a) en fonction du temps (t) de traitement : (+) traitements effectués à 900-1 050°C; (×) traitements effectués à 1 050-1 200°C.

le mécanisme de recristallisation [(3), (4)]. Dans le cas présent, les précipités de carbures augmentent la température de recristallisation de l'austénite :

On trouve respectivement 800, 900 et 1 050°C pour A, B et C.

2. Cinétique de croissance des grains : (*fig.* 1). — Après recristallisation complète, les grains d'austénite entrent dans un stade de croissance.

Pour A, où il n'y a plus de carbures à partir de 900°C, on s'aperçoit qu'il y a un changement de cinétique après 32 h : « n » passe d'une valeur égale à 1/6 à « n » $\simeq$ 1/2. On peut penser ici que le nombre de variables indépendantes agissant sur la croissance des grains a donc diminué, pour se rapprocher de celle des métaux purs, ou alliages binaires très dilués.

En revanche, dans l'acier C, les carbures restent encore non dissous, même après 90 h. On n'observe qu'une seule cinétique de croissance des grains ($n \simeq 1/6$). L'acier B constitue un cas intermédiaire entre A et C, dont le comportement est néanmoins plus proche de A.

3. Énergie d'activation de croissance des grains (*fig.* 2). — L'exposant « n », associé aux domaines de températures considérés, permet de déterminer les énergies d'activation apparentes Q_a. On constate que l'acier A présente deux domaines correspondant à la croissance normale (900-1 050°C) et exagérée (1 050-1 200°C) des grains.

Dans le premier domaine, autour de 32 h, on trouve Q_a = 63 kcal/at.g, au-delà de 32 h on a : Q_a = 25 kcal/at.g.

Étant donné que le laminage de 80 % à la température ambiante ne transforme pas l'austénite en martensite, on peut déterminer les énergies d'activation de croissance Q_C et de recristallisation Q_R ([1]) :

$$Q_C(A) = Q_a = 63\,\text{kcal/at.g et } 25\,\text{kcal/at.g.}$$

Pour 5 mn de traitement seulement,

$$Q_R(A) = 39\,\text{kcal/at.g.}$$

Les valeurs élevées de Q_a (*fig.* 2), pour les aciers B et C, sont dues à l'effet des carbures présents, qui augmentent notablement les énergies de recristallisation. On retrouve la valeur Q_C (B) = 63 kcal/at.g, après un traitement thermique supérieur à 32 h.

4. Mécanismes de migration des joints de grains. — Nous pouvons déterminer le mécanisme de migration des joints de grains en nous basant sur les constantes de diffusion en volume et intergranulaire, pour les trois éléments fer, chrome, nickel, dans les mêmes aciers ([5]) (tableau II).

Tableau II

	Q_v (kcal/at.g)			Q_j (kcal/at.g)		
(5)	^{51}Cr	^{63}Ni	^{59}Fe	^{51}Cr	^{63}Ni	^{59}Fe
A (0,03 % C).......	61	66,5	63	42	37,5	49
B (0,10 % C).......	61	66,5	63	46	40	51
C (0,20 % C).......	61	66,5	63	45	38,5	48,5

Nous supposons, en première approximation, que ([1]) :

$$Q_a^* (16-14) = 0{,}16\ Q\ (\text{Cr}) + 0{,}14\ Q\ (\text{Ni}) + 0{,}70\ Q\ (\text{Fe}).$$

Nous calculons ainsi les énergies Q_a^* (v) et Q_a^* (j) correspondant respectivement aux deux mécanismes d'autodiffusion en volume et intergranulaire (tableau III).

Tableau III

Q_a^* (v) et Q_a^* (j) (en kcal/at.g) calculés d'après ([5]).

Acier	Q_a^* (v)	Q_a^* (j)
A............................	63	46
B............................	63	48,5
C............................	63	46,5

Expérimentalement, nous trouvons, pour 32 h de traitement, $Q_a = Q_C$ (A) = 63 kcal/at.g., Q_a (B) et Q_a (C) tendant vers cette valeur pour des temps plus longs (*fig.* 2).

La migration des joints de grains des trois aciers est donc bien *contrôlée par un mécanisme de diffusion en volume.*

Au delà de 32 h, Q_a (A) tombe à la valeur de 25 kcal/at.g. Le mécanisme de migration des joints change brutalement. Cependant, cette dernière énergie est nettement inférieure à Q_a^* (j). *Il ne s'agit donc pas d'un mécanisme d'autodiffusion intergranulaire.* Cette énergie est propre à la croissance des grains austénitiques, notamment dans les inoxydables 18-10 ([2]). Elle est comparable à celle de métaux purs comme le plomb, le cadmium

ou d'alliages binaires dilués de ces deux éléments (6). Nous pensons qu'il intervient ici un mécanisme de migration induite des joints, suivant le modèle proposé initialement par Aust (7), le carbone pouvant, par insertion localisée dans le joint, créer un réseau de coïncidence de plus faible énergie (8).

En conclusion, les résultats de cette étude montrent le rôle important des carbures, autrement dit du carbone, sur la recristallisation et la croissance des grains d'austénite type 16-14 :

(*a*) lors de la recristallisation à partir d'un état austénitique écroui, la précipitation des carbures empêche la formation de la sous-structure au premier stade d'incubation. Elle augmente donc la température de recristallisation proprement dite;

(*b*) la croissance des grains, en présence d'une deuxième phase, est toujours contrôlée par un mécanisme d'autodiffusion en volume; toutefois, après redissolution des carbures, l'énergie d'activation devient très faible, inférieure à celle de la diffusion aux joints des grains. Nous pensons que le carbone peut, à courte distance, changer la configuration géométrique des joints, permettant la migration induite de ces derniers.

(*) Séance du 2 mai 1977.

(1) NGUYEN DU et P. GUIRALDENQ, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 17.
(2) NGUYEN DU et P. GUIRALDENQ, *Mem. Sc. Rev. Mét.*, 7-8, 1976, p. 451.
(3) N. E. HANNERZ et F. DE KAZINCZY, *J. of the I.S.I.*, 1970, p. 475.
(4) E. NES, *Acta Met.*, 24, 1976, p. 391.
(5) W. ASSASSA, *Thèse Doc. Ing.*, Lyon-I, 1975, n° 706062.
(6) C. J. SIMPSON, K. T. AUST et W. C. WINEGARD, *Met. Trans.*, 2, 1971, p. 993.
(7) K. T. AUST, « *Propriété des interfaces et recristallisation des métaux très purs* », éd. I.N.S.T.N.-C.E.N., Saclay, 1963.
(8) J. R. BEELER, R. E. DAHL et R. D. BOURQUIN, *J. Phys.*, Colloque C_4, suppl. n° 10, 36, 1975, p. 97.

Laboratoire de Métallurgie-Physique,
École centrale de Lyon,
B.P. n° 163,
69130 *Écully.*

CRISTALLOCHIMIE. – *Structure du sulfure mixte de calcium et de lutétium* $CaLu_2S_4$. Note (*) de **Noël Rodier** et **Vovan Tien**, présentée par M. Georges Champetier.

$CaLu_2S_4$ cristallise dans le système orthorhombique, groupe spatial P *n m a*. $a = 12{,}767$ (6) Å; $b = 3{,}829$ (2) Å et $c = 12{,}958$ (6) Å. Ce composé est isotype de Yb_3S_4. L'affinement des positions atomiques a fait intervenir 740 facteurs de structure. R = 0,048. L'atome de calcium est heptacoordiné et les atomes de lutétium hexacoordinés.

$CaLu_2S_4$ *crystallizes in the orthorhombic system, space group* P *n m a*. $a = 12.767$ (6) Å, $b = 3.829$ (2) Å *and* $c = 12.958$ (6) Å. *It has the same crystal structure as* Yb_3S_4. *The final* R *value for* 740 *observed structure factors is* 0.048. *The calcium atom is joined to seven sulphur atoms and the two lutetium atoms are in an octahedral surrounding.*

Des monocristaux du composé étudié ont été rencontrés dans une préparation réalisée dans le but d'obtenir un sulfure mixte d'uranium, de lutétium et de calcium. A cet effet, le mélange $CaCO_3$, Lu_2O_3, UO_2 a été chauffé pendant 3 h, vers 1 300°C, dans un courant de sulfure d'hydrogène. Le monocristal utilisé, choisi parmi les fragments obtenus en écrasant grossièrement la préparation, n'a pas de forme géométrique simple. Il peut être assimilé, en première approximation, à un parallélépipède mesurant environ $30 \times 40 \times 60$ µm.

TABLEAU I

Coordonnées atomiques relatives (*) *et facteurs de température*

Atomes	*x*	*z*	$10^4.\beta_{11}$	$10^4.\beta_{22}$	$10^4.\beta_{33}$	$10^4.\beta_{13}$
Ca............	0,131 5 (3)	0,083 9 (3)	5 (2)	120 (20)	5 (2)	−0,4 (2)
Lu (1).........	0,393 23 (8)	0,916 78 (8)	10,3 (5)	177 (6)	13,5 (5)	1,4 (4)
Lu (2).........	0,353 25 (8)	0,297 33 (8)	8,5 (5)	147 (5)	7,2 (4)	0,2 (4)
S (1)...........	0,281 6 (5)	0,737 6 (5)	12 (3)	180 (40)	8 (3)	−2 (2)
S (2)...........	0,242 6 (4)	0,472 7 (4)	11 (3)	180 (40)	8 (3)	2 (2)
S (3)...........	0,030 2 (5)	0,880 1 (5)	13 (3)	180 (40)	12 (3)	2 (2)
S (4)...........	0,465 1 (5)	0,118 1 (5)	15 (3)	170 (40)	8 (3)	4 (2)

(*) Tous les atomes mentionnés dans ce tableau sont dans le plan $y = 0{,}25$.

Le réseau cristallin, étudié à l'aide des spectres de cristal tournant et de Weissenberg, présente la symétrie orthorhombique. Les dimensions de la maille sont : $a = 12{,}767$ (6) Å; $b = 3{,}829$ (2) Å et $c = 12{,}958$ (6) Å. Les extinctions systématiques autorisent les deux groupes spatiaux P n 2_1 a (n° 33) et P *n m a* (n° 62).

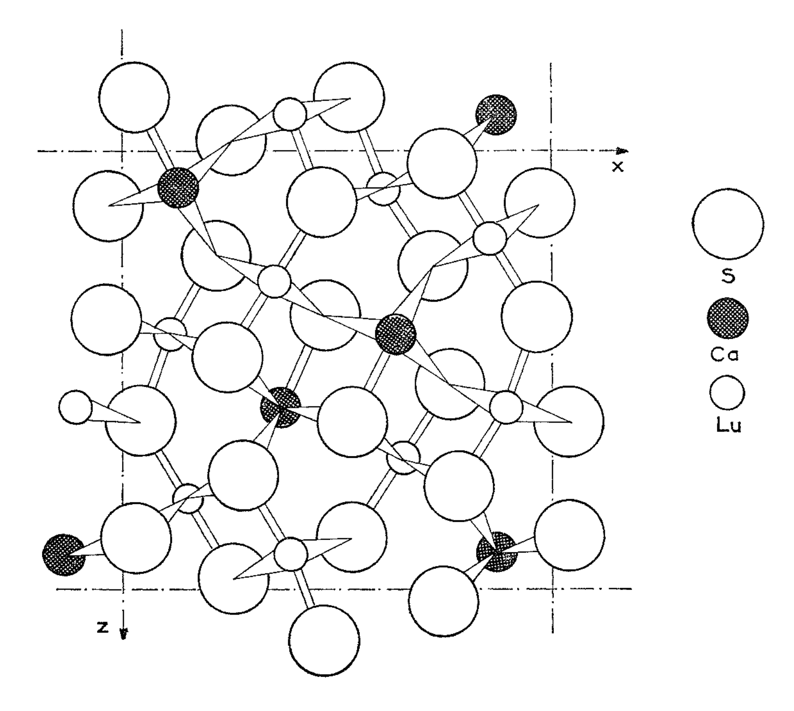
Les paramètres cristallins sont voisins de ceux du sulfure d'ytterbium Yb_3S_4 ([1]) et de ceux de la forme « basse température » d'une famille de composés de formule générale CaL_2S_4 (L = Y, Ho, Er, Tm, Yb et Lu) ([2]). Dans Yb_3S_4, les atomes occupent les positions 4 *c* du groupe P *n m a*. Quant aux sulfures CaL_2S_4, ils ont été identifiés par leurs spectres de Debye et Scherrer comme étant du type Yb_3S_4.

La présente étude structurale a été entreprise dans le but :

1° de vérifier que le composé étudié est aussi du type Yb_3S_4,

2° de préciser l'occupation des sites et ainsi de connaître la formule.

Les intensités des réflexions ont été mesurées avec un diffractomètre automatique « Enraf-Nonius CAD 4 », fonctionnant avec le rayonnement K_α du molybdène isolé par un monochromateur et effectuant un balayage $\omega/2\theta$ d'amplitude S (degré) = $1,25+\mathrm{tg}\,\theta$. Le domaine des mesures est défini par les relations $0 \leqq h, 1 \leqq 18$ et $0 \leqq k \leqq 5$. L'écart-type relatif moyen sur les facteurs de structure correspondant aux réflexions d'indices $\bar{6}\,1\,0$, $5\,1\,\bar{2}$ et $\bar{4}\,1\,\bar{3}$, choisies pour contrôler périodiquement la stabilité des conditions de fonc-



tionnement du diffractomètre, est égal à 0,014. Les intensités de 740 réflexions, qui satisfont à la condition $I > 2\sigma(I)$, ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation et utilisées pour calculer les coordonnées atomiques.

Les affinements effectués avec le programme des moindres carrés de Busing, Martin et Lévy ([3]), à partir des positions atomiques de Yb_3S_4, ont permis de vérifier l'hypothèse d'isotypie envisagée précédemment et de montrer que l'ytterbium divalent est remplacé par le calcium et l'ytterbium trivalent par le lutétium. Ainsi, la combinaison étudiée ne contient pas d'uranium et sa formule est $CaLu_2S_4$. En tenant compte de l'agitation thermique anisotrope de l'ensemble des atomes, le facteur $R = \Sigma \left| F_0 - |F_c| \right| / \Sigma F_0$ prend la valeur 0,048. Bien que ce résultat soit nettement plus précis que celui obtenu par Chevalier, Laruelle et Flahaut dans l'étude de Yb_3S_4 (R = 0,093), les valeurs trouvées pour les coordonnées atomiques (tableau I) ne diffèrent pas sensiblement de celles déterminées par ces auteurs. Autrement dit, la présente étude ne fait que confirmer l'isotypie des sulfures CaL_2S_4 et Yb_3S_4.

La figure représente les atomes des plans $y = -1/4$ et $y = 1/4$ vus suivant l'axe b et le tableau II indique les principales distances interatomiques. Dans ce tableau, les atomes mentionnés dans le tableau I sont caractérisés par la lettre a; ceux dont les coordonnées

sont de la forme $1/2-x$, $1/4$, $1/2-z$ par la lettre *b*, et ceux qui se déduisent des précédents par centrosymétrie sont nommés de la même façon mais s'en différencient par un prime affecté à leur symbole.

TABLEAU II

Distances interatomiques (Å)

Ca (*a*)		Lu (1 *a*)		Lu (2 *a*)	
S (3 *a*)	2,941 (7)	S (1 *a*)	2,724 (6)	S (2 *a*)	2,676 (6)
S′ (1 *b*)	2,977 (6) (2)	S (4 *a*)	2,765 (6)	S (4 *a*)	2,727 (6)
S′ (2 *b*)	2,885 (5) (2)	S′ (2 *b*)	2,683 (4) (2)	S′ (1 *b*)	2,688 (4) (2)
S′ (3 *a*)	2,854 (6) (2)	S′ (4 *a*)	2,672 (4) (2)	S′ (3 *b*)	2,651 (4) (2)
MOYENNE	2,910	MOYENNE	2,700	MOYENNE	2,680

(*) Toutes les distances accompagnées du chiffre (2) interviennent deux fois.

L'atome de calcium présente la coordinence 7-prismatique et les atomes de lutétium la coordinence 6-octaédrique. Les atomes de soufre S (1), S (2) et S (3) ont pour proches voisins 5 atomes métalliques qui forment une pyramide à base rectangulaire. L'atome de soufre S (4) a un environnement tétraédrique.

(*) Séance du 2 mai 1977.

(1) R. CHEVALIER, P. LARUELLE et J. FLAHAUT, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 1967, p. 564-574.
(2) M. PATRIE et J. FLAHAUT, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 395.
(3) W. R. BUSING, K. O. MARTIN et H. A. LÉVY, National Laboratory Report O.R.N.L., TM-305, Oak Ridge, 1962.

N. R. :
Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences pharmaceutiques
et biologiques,
rue Jean-Baptiste-Clément,
92290 *Châtenay-Malabry.*

V. T. :
Laboratoire de Chimie minérale
et structurale,
Faculté des Sciences pharmaceutiques
et biologiques
de Paris-Luxembourg,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75270 *Paris Cedex* 06.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Contribution à l'étude des composés de la s-triazine : préparation, acidités et sels alcalins de l'acide cyamélurique.* Note (*) de **Gérard Huyge-Tiprez** et **Jacques Nicole**, présentée par M. Gaston Charlot.

Nous avons poursuivi nos travaux sur les composés possédant le noyau triazinique par l'étude de l'acide cyamélurique. La préparation de cet acide nécessite deux étapes distinctes, d'une part l'obtention du melon à partir de la pyrolyse contrôlée de la mélamine, d'autre part l'hydrolyse alcaline.

En solution aqueuse, à la température de 25°C, pour divers milieux (KCl ou $NaNO_3$), la pHmétrie et la spectrophotométrie ultraviolette ont permis la détermination des trois constantes d'acidité. L'acide cyamélurique est nettement plus fort que l'acide cyanurique.

Nous avons préparé les trois sels de potassium et les deux sels d'ammonium que nous avons étudiés par thermogravimétrie, analyse thermique différentielle et spectrophotométrie infrarouge.

We proceeded with our study of triazinic nucleus compounds and set about studying cyameluric acid. This compound is to be prepared in two distinct stages, first getting the melon through the controlled pyrolysis of melamine, then using alkaline hydrolysis.

In an aqueous solution, at a temperature of 25°C *for varied mediums* (KCl *or* $NaNO_3$), *pHmetry and ultra violet spectrophotometry allowed us to determine the three acidity constants. Cyameluric acid is much stronger than cyanuric acid.*

We prepared the three potassium salts and the two ammonium salts thus studied by thermogravimetry, differential thermal analysis and infrared spectrophotometry.

L'acide cyamélurique ou trihydroxy-2.5.8 tri-*s*-triazine appartient au groupe de composés comportant trois cycles triaziniques coplanaires (1) dont les plus connus sont le melem et l'acide hydromélonique, chacun d'eux se distinguant par la nature des substituants en positions 2, 5 et 8, respectivement OH et NHCN. Tous ces composés sont très stables et présentent de fortes analogies avec l'aide cyanurique et ses dérivés.

PRÉPARATION. — La préparation de l'acide cyamélurique nécessite deux étapes distinctes, d'une part l'obtention du melon, d'autre part l'hydrolyse de celui-ci en milieu potassique. Le melon peut s'obtenir de deux façons différentes.

La première consiste en un barbotage de chlore dans une solution de thiocyanate de sodium à une température de 70-80°C (2). Un précipité de « pseudo-thiocyanogène », constitué du mélange d'acide isoperthiocyanique, de polymères de celui-ci et de canarine, se sépare de la solution. Ce mélange, chauffé progressivement jusqu'à 300°C et après dégagement de tous produits volatils, fournit le melon de teinte jaune clair.

La seconde, plus simple, comporte uniquement la pyrolyse de la mélamine. Celle-ci perd de l'ammoniac en deux stades, d'abord vers 350°C pour donner le melam et le melem puis à 650°C pour donner le melon (3).

L'hydrolyse du melon en milieu potassique 3 M se fait à l'ébullition pendant 45 mn. Par refroidissement, le cyamélurate tripotassique cristallise. L'acidification par HCl, jusqu'à pH 2, conduit à l'acide cyamélurique trihydraté comme le montrent les résultats de l'analyse (tableau I).

TABLEAU I

	C	N	O	H
Théorique (%)	26,18	35,64	34,90	3,27
Expérimentale (%)	26,25	35,61	34,67	3,18

ACIDITÉS. — Quelques travaux antérieurs sur la détermination des acidités par pHmétrie [2] et par spectrophotométrie ultraviolette [5] montrent que l'acide cyamélurique est un triacide à fonctions séparées. Nous avons repris par les mêmes méthodes cette détermination à force ionique constante (10^{-1} M et 5.10^{-1} M). Quel que soit le milieu (KCl ou $NaNO_3$), la courbe de pH indique effectivement la présence de 3 acidités de force différente lors de la neutralisation par une base.

Les relations de conservation de masse et de neutralité électrique suffisent à l'obtention de trois constantes mixtes d'acidité, soit par calcul point par point, soit par représentation graphique selon la méthode de Rossotti-Rossotti.

En spectrophotométrie ultraviolette, la neutralisation de l'acide par la soude modifie fortement les spectres en fonction du pH dans le domaine 200-350 nm.

En dehors de la zone 200-240 nm dans laquelle il y a déplacement des maximums avec le pH, et bien que ceux-ci caractérisent le noyau cyamélurique [5], les variations de la densité optique ont été observées dans le domaine 260-300 nm et dans les conditions suivantes :

— concentration en acide cyamélurique constante (5.10^{-5} M/l);

— utilisation de solutions tampons (formiate, acétate, phosphate, borate, bicarbonate) [7] dont la force ionique est connue ou calculable;

— ajustement de la force ionique à la valeur 0,1 par addition de KCl.

L'acide cyamélurique ne présente pas d'absorption caractéristique dans la zone choisie. A partir de pH 2, un pic d'absorption, d'abord peu marqué, apparaît à 268 nm, il croît en même temps que le pH jusqu'à pH 4,98. Nous pouvons l'attribuer à l'ion $H_2C_6N_7O_3^-$. Entre pH 4,98 et pH 7,55, le pic précédent diminue progressivement et disparaît complètement, remplacé par un épaulement situé à 270-280 nm, caractéristique de $HC_6N_7O_3^{=}$. A son tour, pour le domaine de pH 7,89-10,69, cet épaulement disparaît tandis qu'un maximum très aplati apparaît entre 250 et 260 nm dont la présence est due à l'existence de $C_6N_7O_3^{\equiv}$. Dans les deux derniers cas, il faut noter la présence de points isobestiques à 276 et à 268 nm.

A partir de l'ensemble de spectres, il est possible d'obtenir les constantes, soit en traçant la courbe densité optique en fonction du pH, soit tenant compte des domaines d'existence des espèces et connaissant les densités optiques des ions $H_2C_6N_7O_3^-$, $HC_6N_7O_3^{=}$ d'utiliser la fonction $pH = pK + \log (D - D_1/(D_2 - D)$ dans laquelle D, D_1 et D_2 sont les densités optiques de la solution, de l'ion acide et de l'ion basique conjugué.

Nous avons utilisé deux longueurs d'onde (270 et 250 nm) pour améliorer la détermination de la troisième constante.

TABLEAU II

	Spectrophotométrie I = 0,1	pHmétrie I = 0,1 (KCl)	pHmétrie I = 0,5 ($NaNO_3$)
pK_1.....	3,02 ± 0,03	$2{,}97_0$	$3{,}03_6$
pK_2......	6,30 ± 0,05	$6{,}27_3$	$6{,}13_4$
pK_3......	8,87 ± 0,02	$8{,}93_4$	$8{,}37_7$

Le tableau II résume les résultats obtenus selon les techniques et les milieux utilisés.

Comparé à l'acide cyanurique [4], il apparaît que l'acide cyamélurique est nettement plus fort et qu'en moyenne l'écart ΔpK est de 4 pour toutes les acidités.

Sels alcalins. — Nous avons préparé les sels de potassium par acidification du cyamélurate tripotassique, composé final de l'hydrolyse du melon et les deux sels d'ammonium par neutralisation de l'acide.

Tous ces sels et l'acide cyamélurique présentent en spectrophotométrie infrarouge les trois bandes caractéristiques du noyau cyamélurique (6) : deux bandes entre 1 670 et 1 430 cm^{-1} et une bande fine à 800 cm^{-1}. Pour les sels d'ammonium, il faut ajouter celles de NH_4^+ à 1 400 et 3 100 cm^{-1}.

Tableau III

Composés	Degré d'hydratation	Résultats ATG et ATD
$C_6N_7O_3H_3$	3	90 – 140° perte 3 H_2O 350 – 500° → melon > 580° → HOCN
$C_6N_7O_3K_3$	3	90 – 140° perte 3 H_2O > 550° décomposition → K_2CO_3
$C_6N_7O_3K_2H$	1	160 – 190° perte 1 H_2O > 480° décomposition → K_2CO_3
$C_6N_7O_3KH_2$	2	110 – 130° perte 2 H_2O > 500° décomposition → K_2CO_3
$C_6N_7O_3\,(NH_4)_2H$	0	300 – 370° perte 2 NH_3 > 400° décomposition comme $C_6N_7O_3H_3$
$C_6N_7O_3\,(NH_4)H_2$	2	110 – 150° perte 2 H_2O 350 – 400° NH_3 > 400° décomposition

A l'exception du cyamélurate diammonique, tous les sels sont hydratés.

Les sels d'ammonium perdent NH_3 entre 300 et 400°C puis se décomposent selon le même schéma que l'acide cyamélurique pour donner successivement le melon et HOCN. Les sels de potassium, après perte des molécules d'eau, se transforment progressivement en K_2CO_3.

Le tableau III résume les propriétés des différents sels.

(*) Séance du 2 mai 1977.

(1) L. Pauling et J. H. Sturdivant, *Proc. Acad. Sc.*, 23, 1937, p. 615.
(2) C. E. Redemann et H. J. Lucas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 3420.
(3) E. M. Smolin et L. Rapoport, *Heterocyclic compounds s-triazines and derivatives*, John Wiley, 1967.
(4) G. Huyge-Tiprez et J. Nicole, *Chimie Analytique*, 54, 1972, p. 69.
(5) E. N. Boitsov et A. I. Finkel'Shtein, *Optika-i-Spektr.*, 12, 1962, p. 204.
(6) A. I. Finkel'Shtein, *Optika-i-Spektr.*, 6, 1959, p. 33.
(7) R. G. Bates, *Determination of* pH. *Theory and practice*, John Wiley, 1964.

Laboratoire de Chimie analytique,
E.N.S.C.L.,
B.P. n° 40,
59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Acidité dans le carbonate de propylène saturé d'eau.*

Note (*) de **François Quentel**, **Jean-Yves Cabon**, **Maurice l'Her** et **Jacqueline Courtot-Coupez**, présentée par M. Gaston Charlot.

Le carbonate de propylène saturé d'eau offre un domaine d'acidité pratique d'environ 14 unités de pH. Ce domaine est limité vers les milieux alcalins par la basicité de l'ion hydrogénocarbonate provenant de l'hydrolyse de l'ester. Dans le mélange hydroorganique l'électrode de verre aussi bien que l'électrode à hydrogène permettent la mesure du pH. Les constantes d'acidité de différents couples de type HA/A^- et HB^+/B susceptibles de fixer l'acidité dans le milieu ont été déterminées.

A range of practical acidity of about 14 pH *units is offered by water saturated propylene carbonate. A limit of alkaline side of that scale comes from the basicity of hydrogenocarbonate ion formed by ester hydrolysis.* pH *measurement is possible in the aqueous-organic medium with a glass electrode and an hydrogen electrode as well. Acidity constants of different pairs of type* HA/A^- *and* HB^+/B, *which are supposed to keep the medium acidity at a constant value, have been measured.*

Nous nous sommes antérieurement intéressés à l'évolution des propriétés physiques et des propriétés solvatantes à l'égard des ions simples des mélanges eau-carbonate de propylène à 25°C [(1), (2), (3)]. Rappelons qu'à cette température, le solvant organique n'est pas miscible à l'eau en toutes proportions et qu'il existe une importante zone de démixion pour des fractions molaires en carbonate de propylène comprises entre 0,03 et 0,7. Ce phénomène a été mis à profit par certains expérimentateurs qui utilisent le carbonate de propylène comme agent d'extraction à partir de solutions aqueuses de divers complexes organométalliques (4). Les caractéristiques du carbonate de propylène qui sont celles d'un solvant moléculaire dissociant seraient intéressantes à exploiter en vue de l'analyse des traces; elles permettraient d'atteindre grâce à la mise en œuvre de méthodes électrochimiques au sein de la phase organique, une plus grande sensibilité dans l'analyse par extraction qu'avec les solvants actuellement employés.

Cependant, l'utilisation pratique du carbonate de propylène comme solvant d'extraction ne saurait être envisagée que si d'une part le carbonate de propylène saturé d'eau reste stable dans un domaine d'acidité suffisamment large et si, d'autre part, on peut à la fois mesurer et fixer facilement le niveau d'acidité dans ce milieu.

1. Mesure du niveau d'acidité. — Afin de constituer une chaîne de mesure permettant de suivre les variations de l'activité du proton au sein du carbonate de propylène saturé d'eau, nous avons étudié le comportement de plusieurs électrodes de référence et de deux électrodes indicatrices classiques (verre et hydrogène).

Électrodes de référence. — L'électrode au calomel aqueux peut être employée comme référence dans les solvants hydroorganiques. Cependant, une chaîne de mesure utilisant une telle électrode comprend une jonction eau-solvant mixte dont la d. d. p. est bien souvent variable et mal définie. Nous avons préféré rechercher des systèmes de référence fonctionnant directement dans le carbonate de propylène saturé d'eau.

Dans ce milieu, le ferrocène est soluble et l'ion ferricinium stable. Ces deux partenaires du même système oxydo-réducteur peuvent donc être introduits simultanément en solution à une même concentration. Le potentiel de la demi-pile, Pt/ferrocène 0,01 M/tétrafluoro-

borate de ferricinium 0,01 M, perchlorate de tétraéthylammonium 0,1 M, égal en première approximation au potentiel normal du couple ferrocène/ferricinium demeure stable plusieurs jours. Cette demi-pile peut donc être utilisée comme électrode de référence pour repérer des potentiels dans le milieu.

L'ion complexe $AgCl_2^-$ ne se forme pas de façon appréciable dans le carbonate de propylène saturé d'eau ([3]), il est par conséquent possible d'envisager d'utiliser dans ce solvant le couple classique Ag (s)/AgCl (s). L'électrode est constituée d'un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent plongeant dans une solution de chlorure de tétraéthylammonium 0,1 M. Elle est séparée le plus souvent du milieu à étudier par un pont liquide comportant un disque de verre fritté de porosité 4 à chacune de ses extrémités et contenant une solution de perchlorate de tétraéthylammonium 0,1 M. Le potentiel de cette électrode demeure constant à 0,1 mV près pendant plusieurs semaines. C'est cette dernière électrode de référence de très bonne stabilité que nous avons retenue pour effectuer nos différents travaux.

Électrodes indicatrices. — Pour mesurer le pH des solutions dans le carbonate de propylène saturé d'eau, nous avons employé l'électrode à hydrogène et l'électrode de verre (type « G.202B Radiometer » pour solutions aqueuses). Pour des solutions diluées d'acide perchlorique de concentration comprise entre 0,0001 et 0,05 M et de force ionique 0,1 M (Et_4NClO_4), les potentiels d'équilibre à courant nul de ces deux types d'électrodes sont stables, reproductibles et vérifient la loi de Nernst (pente de 59 mV/unité de log).

Si l'acide chlorhydrique n'est pratiquement pas dissocié dans le carbonate de propylène anhydre ([5]), il présente dans le solvant organique saturé d'eau un comportement tout à fait analogue à celui de l'acide perchlorique; la loi de Nernst est suivie et la droite $E = f(\log | H^+ |)$ a une pente de 59 mV/unité de log. Nous avons obtenu le même potentiel normal apparent à force ionique 0,1 M pour l'électrode à hydrogène étalonnée à partir de ces deux acides, soit $-0{,}442$ V à 25°C par rapport au couple Fc/Fc^+.

Les acides perchlorique et chlorhydrique se comportent donc comme des acides forts dans le carbonate de propylène saturé d'eau.

C'est l'électrode de verre, d'emploi plus commode, que nous avons couramment utilisée dans nos travaux. Elle a été étalonnée avant chaque série de mesures à partir de solutions d'acide perchlorique de titre connu.

2. Domaine d'acidité du solvant. — Le carbonate de propylène ester cyclique peut être hydrolysé dans certaines conditions expérimentales aussi bien en milieu basique qu'en milieu acide, aussi était-il nécessaire d'examiner la stabilité du solvant organique saturé d'eau en présence de différents donneurs ou accepteurs de protons.

En milieu acide ou neutre, l'hydrolyse du carbonate de propylène, suffisamment lente au voisinage de la température ordinaire, n'est pas décelable par perturbation des mesures du niveau d'acidité; par contre, en milieu fortement alcalin, la réaction est instantanée et conduit à la formation de l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- ([6]) :

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-O\diagdown \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\; C=O+H_2O+HO^- \;\rightarrow\; CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2OH+HCO_3^- . \\ \quad CH_2-O\diagup \end{array}$$

Effectivement, le même niveau d'acidité est obtenu par dilution de solutions d'hydroxyde ou d'hydrogénocarbonate de tétrabutylammonium de même concentration. Le domaine d'acidité est de ce fait limité par le couple H_2CO_3/HCO_3^-. L'anion hydrogénocarbonate est donc la base la plus forte utilisable dans le carbonate de propylène saturé d'eau. L'étendue du domaine d'acidité pratique est d'environ 14 unités de pH.

3. Étude de quelques couples acide-base. — Afin de pouvoir disposer d'une gamme de mélanges tampons, quelques couples acide-base répartis sur toute l'échelle d'acidité utilisable ont été étudiés; ces expériences nous ont également permis de vérifier le bon fonctionnement de l'électrode de verre dans l'intégralité du domaine d'acidité du solvant.

Les constantes d'acidité ont été calculées à partir des courbes de titrage potentiométrique à l'électrode de verre de solutions d'acide 0,01 M par de l'hydroxyde de tétrabutylammonium (systèmes HA/A^-) ou de base 0,01 M par de l'acide perchlorique (systèmes HB^+/B), la force ionique du milieu étant maintenue constante et égale à 0,1 par addition de perchlorate de tétraéthylammonium. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau où figurent également les résultats concernant les solutions aqueuses [7].

Tableau

pK_A *de quelques couples acide-base à* 25°C
dans le carbonate de propylène saturé d'eau et dans l'eau

	H_2O-CP	H_2O
Couples HA/A^-		
HPi/Pic^-	Dissocié	0,3
CCl_3COOH/CCl_3COO^-	3,3	0,7
$CHCl_2COOH/CHCl_2COO^-$	5,0	1,3
$CH_2ClCOOH/CH_2ClCOO^-$	6,8	2,8
CH_3COOH/CH_3COO^-	9,0	4,8
Couples HB^+/B		
NH_4^+/NH_3	9,9	9,2
Diphényl-1.3 guanidinium/Diphényl-1.3 guanidine	10,3	10
Pyrrolidinium/pyrrolidine	10,9	11,4
Dibutylammonium/dibutylamine	11,3	11,3

Dans le cas des couples HB^+/B, il existe peu de différence entre les valeurs de pK_A dans le solvant hydroorganique et dans l'eau. Pour les couples HA/A^- de la série des acides acétique et chloracétiques, on remarque que le passage de l'eau au carbonate de propylène saturé d'eau s'accompagne d'une diminution importante de la force des acides. Cette modification ne peut être expliquée par la différence de constante diélectrique des deux solvants ($\varepsilon_{CP-H_2O} = 65$, $\varepsilon_{H_2O} = 78,5$) qui est faible; c'est en réalité à la différence de solvatation des anions par liaison hydrogène que l'on doit imputer ce résultat.

Il est donc possible de disposer dans le carbonate de propylène saturé d'eau d'un certain nombre de couples acide-base permettant de fixer le pH dans ce milieu offrant par ailleurs un domaine d'acidité suffisamment vaste pour que l'on puisse y effectuer des réactions variées.

(*) Séance du 9 mai 1977.

([1]) (*a*) J. Courtot-Coupez et M. L'Her, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 103; (*b*) J. Courtot-Coupez et M. L'Her, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 195.

([2]) M. L'Her, D. Morin-Bozec et J. Courtot-Coupez, *J. Electroanal. Chem.*, 55, 1974, p. 133.

([3]) M. L'Her, D. Morin-Bozec et J. Courtot-Coupez, *J. Electroanal. Chem.*, 61, 1975, p. 99.

([4]) B. G. Stephens et H. L. Felkel, *Anal. Chem.*, 47, 1975, p. 1676.

([5]) J. Talarmin, M. L'Her et J. Courtot-Coupez, *J. Chem. Research* (M), 1977, 0327.

([6]) B. Gosse et A. Denat, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 249.

([7]) L. G. Sillen et A. E. Martell, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, The Chemical Society, Londres, 1964.

Laboratoire de Chimie analytique,
E.R.A. C.N.R.S. n° 677,
Université de Bretagne occidentale,
6, *avenue Le-Gorgeu,*
29283 *Brest Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude de la phase trirutile* $MoRh_2O_6$. Note (*) de **Jean-Paul Badaud**, **Jean-Paul Fournier** et **Jean Omaly**, présentée par M. Georges Champetier.

La phase $MoRh_2O_6$ a été préparée par réaction à l'état solide; elle cristallise dans le système quadratique, groupe d'espace D_{4h}^{14}, P $4_2/m\,n\,m$. Les paramètres de maille sont $a = 4{,}606$ Å et $c = 9{,}063$ Å. $MoRh_2O_6$ présente un faible paramagnétisme indépendant de la température; sa résistivité électrique est faible et possède un coefficient de température négatif.

The phase $MoRh_2O_6$ *is obtained by reaction in solid state: it crystallizes in tetragonal system; its space group is* D_{4h}^{14}; P $4_2/m\,n\,m$. *The cell parameters are:* $a = 4{,}606$ Å *and* $c = 9{,}063$ Å. $MoRh_2O_6$ *presents a weak paramagnetism independent of temperature; its electrical resistivity is weak with negative temperature coefficient.*

Dans le cadre de l'étude des oxydes contenant du rhodium trivalent, nous avons préparé la phase $MoRh_2O_6$. Cette phase fait suite aux composés URh_2O_6 (1) et WRh_2O_6 (2).

TABLEAU I

h k l	d_{exp}	d_{calc}	I_{exp}	I_{calc}
1 1 0......	3,259	3,257	100,0	100,00
1 0 1......	2,528	2,526	74,3	73,98
2 0 0......	2,305	2,303	21,2	20,18
1 1 1......	2,216	2,215	7,2	5,17
2 1 0......	2,061	2,060	2,1	1,83
2 1 1......	1,702	1,702	64,7	67,59
2 2 0......	1,630	1,629	15,6	15,45
0 0 2......	1,510 0	1,510 5	6,3	6,73
3 1 0......	1,456 4	1,456 5	11,7	14,81
2 2 1......	–	1,433 5	–	0,09
1 1 2......	1,369 6	1,370 3	29,0	31,10
3 0 1......	–	1,368 7		
3 1 1......	–	1,312 0	–	0,07
2 0 2......	1,263 0	1,263 1	5,9	8,79
2 1 2......	–	1,218 1	–	0,10
3 2 1......	1,176 4	1,176 6	11,5	13,28
4 0 0......	1,151 0	1,151 5	2,5	3,65
4 1 0......	–	1,117 1	–	0,02
2 2 2......	1,107 2	1,107 4	5,7	6,76
3 3 0......	1,085 3	1,085 6	4,0	6,39
3 1 2......	1,048 4	1,048 5	20,1	21,81
4 1 1......	1,047 7	1,047 8		
4 2 0......	1,029 7	1,029 9	4,0	5,27

Rh_2O_3 est obtenu par calcination sous oxygène à 650°C du chlorure de rhodium hydraté; MoO_3 est l'oxyde du commerce.

Le mélange équimoléculaire des oxydes constituants broyé est chauffé, sous un courant d'oxygène, 48 h à 450°C, puis après homogénéisation maintenu 24 h à 700°C en tube d'or scellé.

La phase obtenue est noire.

L'analogie très nette existant entre les diffractogrammes X de $MoRh_2O_6$ et de WRh_2O_6 a orienté notre recherche vers une structure de type rutile. Le diffractogramme, obtenu avec la raie K_α du cuivre, s'indexe parfaitement dans le système quadratique; l'affinement des paramètres par la méthode des moindres carrés, permet de proposer les valeurs :

$$a = 4{,}606 \pm 0{,}001\,\text{Å}, \qquad c = 3{,}021 \pm 0{,}001\,\text{Å}.$$

La densité expérimentale $d_{exp} = 6{,}5$ est en accord avec la densité théorique $d_{th} = 6{,}83$ calculée sur la base de 2 motifs $Mo_{1/3}\,Rh_{2/3}\,O_2$ par maille. Le calcul des intensités dans

TABLEAU II

h k l	d_{exp}	d_{calc}	I_{exp}	I_{calc}	*h k l*	d_{exp}	d_{calc}	I_{exp}	I_{calc}
0 0 2......	(*)	4,531	(*)	0,53	3 1 2......	–	1,386 7	–	0,01
1 0 1......	(*)	4,106	(*)	0,67	1 1 6......	1,369 6	1,370 3	29,0	30,95
1 1 0......	3,259	3,257	100,0	100,00	3 0 3......		1,368 7		
1 1 1......	(*)	3,065	(*)	0,02	2 1 5......	–	1,360 8	–	0,02
1 1 2......	(*)	2,645	(*)	0,24	2 2 4......	–	1,322 4	–	0,00
1 0 3......	2,528	2,526	74,3	73,96	3 1 3......	–	1,312 0	–	0,06
2 0 0......	2,305	2,303	21,2	20,21	3 2 0......	–	1,277 5	–	0,01
0 0 4......		2,266			3 2 1......	1,263 0	1,265 0	5,9	8,83
1 1 3......	2,216	2,215	7,2	5,06	2 0 6......		1,263 1		
2 1 0......	2,061	2,060	2,1	1,87	1 0 7......	–	1,246 4	–	0,00
2 0 2......		2,053			2 3 2......	–	1,229 6	–	0,00
2 1 1......	(*)	2,009	(*)	0,08	1 3 4......	–	1,225 2	–	0,00
2 1 2......	(*)	1,875	(*)	0,01	2 1 6......	–	1,218 1	–	0,09
1 1 4......	(*)	1,860	(*)	0,02	2 2 5......	–	1,211 4	–	0,00
2 1 3......	1,702	1,702	64,7	67,46	1 1 7......	–	1,203 1	–	0,00
2 2 0......	1,630	1,629	15,6	15,51	3 2 3......	1,176 4	1,176 6	11,5	13,28
1 0 5......	–	1,688	–	0,01	3 0 5......	–	1,171 5	–	0,01
2 0 4......	–	1,615 1	–	0,04	4 0 0......	1,151 0	1,151 5	2,5	3,64
2 2 1......	–	1,602 8	–	0,00	3 1 5......	–	1,135 4	–	0,00
1 1 5......	–	1,583 8	–	0,01	0 0 8......	–	1,132 9	–	0,00
2 2 2......	–	1,532 5	–	0,02	4 1 0......	–	1,117 1	–	0,02
2 1 4......	–	1,524 1	–	0,01	2 2 6......	1,107 2	1,107 4	5,7	6,74
3 0 1......	–	1,513 8	–	0,00	2 1 7......	–	1,096 2	–	0,00
0 0 6......	1,510 0	1,510 5	6,3	6,66	3 3 0......	1,085 3	1,085 6	4,0	6,39
3 1 0......	1,456 4	1,456 5	11,7	14,78	3 1 6......	1,048 4	1,048 5	20,1	21,79
3 0 2......		1,454 1			4 1 3......	1,047 7	1,047 8		
3 1 1......	–	1,438 1	–	0,00	4 2 0......	1,029 9	1,029 7	4,0	5,26
2 2 3......	–	1,433 5	–	0,09					

le groupe d'espace $P\,4_2/m\,n\,m$ est en bon accord avec les intensités observées. Mo^{6+} et Rh^{3+} seraient répartis au hasard dans le site $2\,a$: 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2; O^{2-} en $4f$: $\pm\,(x, x, 0; x+1/2, x-1/2, 1/2)$. Le minimum du facteur de véracité :

$$R = \frac{\sum|I_0 - I_c|}{\sum|I_c|}$$

facteur de température exclu, est égal à 0,064 ce qui conduit à la valeur $x = 0{,}308$ pour le paramètre de position de l'oxygène (tableau I).

Toutefois, les valeurs proches des facteurs de diffusion de Mo^{6+} et de Rh^{3+} laissaient supposer une quasi extinction des raies de surstructure, due à un classement des ions Mo^{6+} et de Rh^{3+}.

Le calcul des intensités dans l'hypothèse trirutile :

Mo^{6+} $2a$: 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2;

Rh^{3+} $4e$: $0, 0, z; 0, 0, \bar{z}; 1/2, 1/2, 1/2+z; 1/2, 1/2, 1/2-z;$

O^{2-} $4f$: $x, x, 0; \bar{x}, \bar{x}, 0; 1/2+x, 1/2-x, 1/2; 1/2-x, 1/2+x, 1/2;$

$$O^{2-}\ 8j : \begin{cases} x, x, z; \bar{x}, \bar{x}, z; 1/2+x, 1/2-x, 1/2+z; 1/2-x, 1/2+x, 1/2+z; \\ \bar{x}, \bar{x}, \bar{z}; x, x, \bar{z}; 1/2+x, 1/2-x, 1/2-z; 1/2-x, 1/2+x, 1/2-z; \end{cases}$$

confirme ces extinctions (tableau II).

En attribuant à z la valeur 1/3, généralement admise pour des structures analogues, le minimum du facteur de véracité est égal à 0,062 avec $x(4f) = 0,306$ et $x(8j) = 0,308$. Comme le montre le tableau II, les raies de surstructure ont une intensité trop faible pour pouvoir être mises en évidence sur un diffractogramme. Cependant un enregistrement sur film en chambre cylindrique, en utilisant la raie K_α du cobalt, indique la présence de raies très faibles [(*) dans le tableau II], confirmant ainsi la structure trirutile de $MoRh_2O_6$. Le paramètre c doit alors être triplé : $c = 9,063$ Å.

Le rhodium se trouve dans un octaèdre d'oxygène très faiblement déformé avec 4 voisins à courte distance : 1,97 Å et 2 plus éloignés : 2,01 Å. Il en est de même pour le molybdène 4 oxygènes à 1,96 Å et 2 autres à 1,99 Å.

L'étude de la stabilité thermique de ce composé révèle qu'il se décompose dès 720°C avec libération de MoO_3. Cette décomposition s'accélère à partir de 900°C.

La susceptibilité magnétique de $MoRh_2O_6$ a été suivie par la méthode de Faraday entre 18 et 200°C; elle reste constante dans cet intervalle de température et est de l'ordre de $\chi_g = 5.10^{-6}$.

La résistivité de $MoRh_2O_6$ a été mesurée de la température ambiante à 260°C sur un échantillon comprimé à 8 t/cm^2. Les mesures ont été faites en courant alternatif; l'échantillon étant plaçé entre deux disques de platine. La résistivité trouvée à la température ambiante $\rho = 15\ \Omega.cm$ est beaucoup plus faible que celles des composés analogues URh_2O_6 et WRh_2O_6 (respectivement 2,5 MΩ.cm et 1,5 kΩ.cm). La résistivité de $MoRh_2O_6$ diminue en moyenne de 0,5 %/°C. La loi d'Ohm est suivie lorsque l'échantillon est maintenu à température constante, $MoRh_2O_6$ semble se comporter comme une thermistance en l'absence de régulation thermique. Il serait donc intéressant de confirmer cette étude par d'autres méthodes de mesure en l'absence de monocristaux. L'étude de $TeRh_2O_6$ est actuellement en cours.

(*) Séance du 2 Mai 1977

(1) J. Omaly et J. P. Badaud, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 371.
(2) J. P. Badaud et J. Omaly, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 521.

Université de Clermont-Ferrand-II,
Laboratoire de Chimie minérale I,
Complexe scientifique des Cézeaux,
B.P. n° 45,
63170 *Aubière.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude radiocristallographique des complexes* $M_2C_2O_4\ (SbF_3)_2$ (M = Na, K, Rb, Cs). Note (*) de **Philippe Escande, Didier Tichit, Bernard Ducourant** et **Robert Fourcade**, présentée par M. Georges Champetier.

La série de sels complexes $M_2C_2O_4\ (SbF_3)_2$ avec (M = Na, K, Rb, Cs) a été préparée en solution aqueuse à partir des oxalates de métaux alcalins et de trifluorure d'antimoine. Une étude radio cristallographique sur poudre et monocristal a permis la détermination des paramètres de maille et du groupe d'espace pour chaque phase isolée.

Complex salts : $M_2C_2O_4\ (SbF_3)_2$ *with* (M = Na, K, Rb, Cs) *were prepared in aqueous solution of alkaline metal oxalate and antimony trifluoride. Crystallographic parameters and space group were determined for every isolated phase by powder and single crystal* X-*ray diffraction study.*

Malgré la présence d'une paire électronique libre sur la couche de valence de l'antimoine III, le trifluorure d'antimoine a des propriétés acides au sens de Lewis importantes; c'est notamment un bon accepteur d'ions halogénures. Nous avons pu utiliser cette propriété

TABLEAU I

Composés	$Na_2C_2O_4\ (SbF_3)_2$	$K_2C_2O_4\ (SbF_3)_2$
Cristal	Polyèdre quelconque	Polyèdre quelconque
Système cristallin	Monoclinique	Orthorhombique
a	17,213 ± 0,007 Å	5,986 ± 0,003 Å
b	6,342 ± 0,003 Å	4,453 ± 0,002 Å
c	8,168 ± 0,004 Å	18,707 ± 0,008 Å
β	97,70 ± 0,03°	–
V	883,58 Å³	498,64 Å³
$\rho_{exp}^{20°C}$	3,65 g/cm³	3,44 g/cm³
$\rho_{théo}$	3,694 g/cm³	3,487 g/cm³
Z	4	2
Groupe d'espace	C c C 2/*c*	I 2 2 2 I 2_1 2_1 2_1 I *m m* 2 I *m m m*

Composés	$Rb_2C_2O_4\ (SbF_3)_2.6\ H_2O$	$Cs_2C_2O_4\ (SbF_3)_2.4\ H_2O$
Cristal	Aiguille	Parallélépipède
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
a	5,255 ± 0,002 Å	14,159 ± 0,006 Å
b	15,608 ± 0,006 Å	9,319 ± 0,004 Å
c	9,013 ± 0,004 Å	11,367 ± 0,005 Å
β	99,63 ± 0,03°	104,74 ± 0,03°
V	728,83 Å³	1 450,49 Å³
$\rho_{exp}^{20°C}$	3,26 g/cm³	3,52 g/cm³
$\rho_{théo}$	3,301 g/cm³	3,586 g/cm³
Z	2	4
Groupe d'espace	P 2_1/*c*	C 2 C *m* C 2/*m*

pour isoler un nombre important d'halogénoantimonates [(1) à (7)]. Il nous est apparu intéressant de substituer par une base de Lewis organique ($C_2O_4^{2-}$) les ions halogénures. Nous présentons ici les techniques de préparation et les résultats de l'étude radiocristallographique effectuée avec les oxalates de métaux alcalins pour les complexes 1−2 $M_2C_2O_4\ (SbF_3)_2$ (M = Na, K, Rb, Cs).

PRÉPARATION. — Les sels de sodium et de potassium ont été obtenus par dissolution dans l'eau des quantités convenables d'oxalates de sodium ou de potassium et de trifluorure d'antimoine. La cristallisation s'effectue par évaporation très lente de la solution à 20°C.

Les sels de rubidium et de césium sont obtenus de façon identique mais par addition d'acide oxalique, de carbonate de rubidium ou de césium et de trifluorure d'antimoine.

Les stœchiométries ont été vérifiées par dosage de l'antimoine III et des métaux alcalins (sauf le sodium) par gravimétrie du tétraphénylborate de sodium.

TABLEAU II

$Na_2C_2O_4(SbF_3)_2$

h k l	d_{obs}	d_{calc}	I relative
2 0 0	8,540	8,528 7	2
1 1 0	5,944	5,944 6	25
−1 1 1	4,906	4,901 6	31
4 0 0	4,265	4,264 4	20
3 1 0	4,235	4,233 6	13
0 0 2	4,044	4,047 0	7
$\bar{3}$ 1 1	3,915	3,915 2	7
$\bar{2}$ 0 2	3,863	3,862 1	17
3 1 1	3,604	3,606 5	21
2 0 2	3,482	3,480 0	100
$\bar{1}$ 1 2	3,421	3,420 4	3
1 1 2	3,257	3,274 9	5
$\bar{4}$ 0 2	3,157	3,154 1	1
$\bar{3}$ 1 2	3,087	3,083 0	14
5 1 0	3,005	3,004 4	8
0 2 1	2,955	2,952 6	9
$\bar{5}$ 1 1	2,934	2,931 8	9
6 0 0	2,837	2,842 9	15
3 1 2	2,788	2,789 6	2
4 0 2 2 2 1	2,752	2,756 8 2,748 9	9
$\bar{5}$ 1 2	2,561	2,561 3	1
$\bar{2}$ 2 2	2,453	2,450 8	2
1 1 3	2,415	2,414 7	9
$\bar{3}$ 1 3	2,388	2,385 6	5

TABLEAU III

$K_2C_2O_4(SbF_3)_2$

h k l	d_{obs}	d_{calc}	I relative
1 0 1	5,712	5,701 1	28
0 0 4	4,675	4,676 8	100
0 1 1 1 0 3	4,329	4,332 0 4,318 2	34
0 1 3	3,621	3,623,9	12
1 1 0	3,573	3,572 8	77
1 0 5	3,173	3,172 6	65
2 0 0	2,992	2,992 9	10
0 1 5	2,866	2,864 5	19
1 1 4	2,839	2,839 1	20
2 0 4	2,521	2,520 9	11
2 1 1	2,463	2,462 4	10
1 1 6	2,349	2,349 1	7
2 1 3	2,309	2,307 6	5
0 2 0	2,227	2,226 5	35
0 2 2	2,167	2,166 0	7
2 0 6	2,162	2,159 1	7
2 1 5	2,071	2,069 4	40
0 2 4	2,011	2,010 3	6
3 0 1	1,984	1,984 0	9
1 0 9	1,966	1,963 5	8
0 1 9	1,885	1,883 5	9
0 0 10	1,873	1,870 7	8
2 0 8	1,845	1,842 6	4

DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES. — L'étude a été effectuée dans tous les cas sur monocristal à l'aide des chambres de Weissenberg et de précession de Buerger. Les valeurs des paramètres de maille ont été affinées à l'aide d'un programme utilisant la méthode des moindres carrés ([8]) à partir des données des diffractogrammes de poudres. Les masses volumiques ont été déterminées par pycnométrie dans le tétrachlorure de carbone à 20°C.

Aucun des composés isolés n'est isotype d'aucun autre, de plus, les sels de potassium et de sodium sont anhydres alors que celui de césium cristallise avec quatre molécules d'eau et celui de rubidium avec six molécules d'eau.

Nous avons rassemblé dans le tableau I les données radiocristallographiques relatives aux composés isolés.

Les indexations des différents plans de diffraction, les distances interréticulaires observées et calculées et les intensités relatives de chaque raie des diffractogrammes de poudres de $Na_2C_2O_4 (SbF_3)_2$, $K_2C_2O_4 (SbF_3)_2$, $Rb_2C_2O_4 (SbF_3)_2.6H_2O$ et $Cs_2C_2O_4 (SbF_3)_2.4 H_2O$ sont rassemblées dans les tableaux II, III, IV et V.

TABLEAU IV

$Rb_2C_2O_4 (SbF_3)_2 6 H_2O$

h k l	d_{obs}	d_{calc}	I relative
0 1 1	7,755	7,722 5	10
0 2 1	5,854	5,863 8	16
1 0 0	5,169	5,180 7	1
1 1 0	4,913	4,916 9	1
−1 1 1	4,623	4,624 5	10,5
0 3 1	4,502	4,489 8	3
0 0 2	4,440	4,443 2	2
1 2 0	4,308	4,316 2	7,5
1 1 1	4,037	4,039 1	100
0 2 2	3,863	3,861 2	4
1 3 0	3,668	3,671 1	20
0 4 1	3,570	3,572 8	18
−1 3 1	3,545	3,544 4	6,5
−1 2 2	3,341	3,337 1	1
1 3 1	3,259	3,259 3	2
1 4 0	3,118	3,116 8	2
−1 3 2	3,015	3,010 7	8
0 5 1	2,945	2,945 2	4
1 2 2	2,899	2,900 5	2
1 4 1	2,855	2,852 9	1
0 2 3	2,776	2,769 3	7,5
−1 1 3	2,746	2,736 6	3
1 3 2 / 1 5 0	2,677	2,678 4 / 2,673 7	1

TABLEAU V

$Cs_2C_2O_4 (SbF_3)_2 4 H_2O$

h k l	d_{obs}	d_{calc}	I relative
1 1 0	7,715	7,704 1	1
−1 1 1	6,794	6,781 7	1,5
1 1 1	5,940	5,923 2	1
0 0 2	5,500	5,496 5	15
−2 0 2	4,951	4,943 9	12
0 2 1	4,287	4,290 0	11
3 1 0	4,092	4,091 1	18
2 0 2	3,842	3,836 1	20
−2 2 1	3,809	3,809 5	45
−3 1 2	3,712	3,718 1	11
−2 0 3	3,645	3,638 7	2
−4 0 1	3,536	3,533 6	13
2 2 1	3,487	3,483 1	13,5
4 0 0	3,424	3,423 3	100
−4 0 2	3,311	3,307 8	5,5
1 1 3	3,140	3,139 4	2
−3 1 3	3,113	3,107 3	3
4 0 1	3,043	3,055 3	18
3 1 2 / −4 0 3	2,974	2,976 2 / 2,895 8	1,5
0 2 3 / 1 3 1	2,889	2,880 3 / 2,879 3	6,5
−4 2 1	2,820	2,815 5	6,5
0 0 4	2,738	2,748 2	4
−5 1 2	2,634	2,633 9	8

CONCLUSION. — Le pouvoir acide de Lewis de SbF_3 est illustré par son aptitude à se complexer doublement sur un ion oxalate. L'étude structurale sur monocristal est en cours, elle doit nous permettre de préciser la géométrie du complexe obtenu et notamment si l'addition s'effectue sur les oxygènes disposés en *cis* ou en *trans*, ou encore si l'on assiste à une polymérisation dans laquelle chaque atome d'oxygène serait impliqué, l'anion obtenu pouvant alors s'écrire $[C_2O_4 (SbF_3)_2]_x^{2x-}$.

(*) Séance du 9 mai 1977.

(1) N. HABIBI, B. DUCOURANT, R. FOURCADE et G. MASCHERPA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 21.
(2) N. HABIBI, B, DUCOURANT, R. FOURCADE et G. MASCHERPA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 2320.
(3) M. MEHRAIN, B. DUCOURANT, R. FOURCADE et G. MASCHERPA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 757.
(4) B. DUCOURANT, B. BONNET, R. FOURCADE et G. MASCHERPA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 1471.
(5) B. DUCOURANT et R. FOURCADE, *Comptes rendus* 282, série C, 1976, p. 741.
(6) B. DUCOURANT, B. BONNET, R. FOURCADE et G. MASCHERPA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 1089.
(7) B. DUCOURANT, B. BONNET, R. FOURCADE et G. MASCHERPA, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 203.
(8) A. NORBERT, *Rev. Chim. Min.*, 6, 1969, p. 687.

Laboratoire des Acides minéraux,
Université du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses de composés hétérocycliques deutériés. Etude en catalyse par transfert de phase en série thiazolique.* Note (*) de **Tim Higgins, William J. Spillane, Henri J.-M. Dou** et **Jacques Metzger**, présentée par M. Georges Champetier.

La catalyse par transfert de phase permet en série thiazolique un échange rapide des hydrogènes en position -2 ou -5. L'utilisation de sels catalyseurs spécifiques ainsi que de certains solvants permet une sélectivité accrue de cet échange. Les constantes de vitesse de la réaction (ordre 1) ont été déterminées par une série d'alkyl thiazoles.

Phase transfer catalysis in the thiazole series allows rapid exchange of the hydrogens in-2 or-5 positions. The kinetics constants of the reaction are given, and the use of specific salts and solvents increase the reactivity and the selectivity.

Dans la série du thiazole, nous avons montré que la catalyse par transfert de phase constituait une méthode de choix pour l'étude de l'échange hydrogène deutérium [(1), (2)]. Nous souhaitons apporter dans cette étude des renseignements complémentaires concernant l'utilisation de solvants et de sels quaternaires divers, ce qui augmente la sélectivité, et indiquer pour huit alkyl thiazoles, les constantes de vitesse de cette réaction.

Effet de solvant. — Il est connu que les solvants polaires accélèrent les réactions de catalyse par transfert de phase car ils permettent une meilleure extraction de la paire d'ions (3) (carbanion et ammonium quaternaire) formée dans le milieu réactionnel; ainsi l'utilisation de l'orthodichlorobenzène (4) plus polaire que le benzène vérifie bien cette hypothèse. Cependant, les études réalisées dans ce domaine ont toujours pris en compte un substrat possédant des hydrogènes suffisamment mobiles pour être solubilisés sous forme d'anion dans la phase aqueuse. Dans d'autres cas, l'anion à transférer en phase organique était aussi solubilisé en phase organique sous forme de sel (cyanure de potassium etc.) En ce qui concerne cette étude, le mécanisme réactionnel est différent puisqu'il fait intervenir un substrat qui demeurera en phase organique. Le catalyseur pourra alors jouer un double rôle : soit entraîner dans le milieu organique des anions formés à l'interface par action de la soude 10 M, comme dans le cas de l'alkylation de composés tel que le phénylacétonitrile (5), soit arracher un hydrogène du substrat par l'intermédiaire de l'anion hydroxyle associé à l'ammonium quaternaire catalyseur. En outre, nous utilisons, pour mettre en évidence des effets sélectifs, deux types de catalyseurs : l'un le CTAB qui conduit à la formation de micelles (normales ou inverses), l'autre le TBAB qui généralement conduit à la formation d'agrégats (6). Soulignons aussi, que dans un travail récent, il a été mis en évidence une différence de comportement importante entre ces deux sels, le CTAB étant insoluble en milieu aqueux, alors que le TBAB l'est partiellement (7).

Les résultats que nous avons obtenus sont indiqués dans le tableau I.

Ces résultats, qui conduisent à un effet inverse de celui attendu ont été précisés en effectuant la comparaison entre le benzène deutérié et le cyclohexane. Les résultats sont indiqués dans le tableau II.

On constate ainsi un effet marqué sur la sélectivité, principalement au niveau des hydrogènes les moins réactifs. Cependant, l'interprétation des résultats est délicate et deux effets principaux doivent entrer en jeu :

— solubilisation des paires d'ions dans le milieu organique, facilité par des solvants dolaires comme le benzène ou l'*o*-dichlorobenzène;

TABLEAU I

Effet de solvant lors de l'échange des hydrogènes en position — 2 et — 5 de l'éthyl-4 thiazole

Solvant ([a])	Pourcentage d'échange H ... D ([c]) 15 mn	1 h	3 h
Benzène deutérié	61 (8)	89 (11)	90 (35)
Cyclohexane ([b])	72 (21)	92 (62)	–
o-dichlorobenzène ([b])	58 (6)	–	–
Chloroforme deutérié	26 (5)	41 (18)	–
Tetrachlorure de carbone	22 (0)	24 (0)	27 (4)

([a]) Conditions de réaction : 0,004 mole de thiazole dans 2,5 cm^3 de solvant, $1,2.10^{-4}$ mole de sel catalyseur (dans ce cas TBAB) dans 2 cm^3 de NaOD 10 M. Température de réaction 50,9°, agitation magnétique. Analyse après réaction du mélange réactionnel par RMN.

([b]) Toutes les quantités précédentes sont quadruplées, et le solvant est ôté en fin de réaction par microdistillation.

([c]) Les nombres entre parenthèses représentent les valeurs de l'échange en position-5.

TABLEAU II

Échange hydrogène deutérium de divers alkyl thiazoles dans le benzène et le cyclohexane

Thiazoles	Catalyseurs	Solvants ([a])	Pourcentage d'échange ([b]) 15 mn	1 h	3 h
i-propyl-5	TBAB	C_6H_6	0 (0)	34 (0)	39 (0)
		C_6H_{12}	–	91 (0)	–
Éthyl-4	TBAB	C_6H_6	61 (8)	89 (31)	90 (33)
		C_6H_{12}	72 (21)	92 (62)	–
Éthyl-4	CTAB	C_6H_6	34 (0)	–	85 (3)
		C_6H_{12}	63 (60)	–	–

([a]) Mêmes conditions que celles du tableau I.

([b]) Les nombres entre parenthèses représentent le pourcentage d'échange en position -5.

— formation de micelles dans la phase aqueuse ou de micelles inverses dans la phase organique; des solvants tels que le benzène ou le tétrachlorure de carbone faciliteraient cette formation.

Si l'effet de solvant sur les solubilités a été explicité dans diverses réactions de transfert de phase [(3), (4)], la formation de micelles est plus rarement considérée. Bornons nous à constater que celle-ci abaisserait considérablement la concentration réelle du monomère catalyseur qui seul effectue l'opération de transfert. Cependant, nous ne serions pas en présence de strictes micelles puisque dans tous les cas le C.M.C. semble dépassé :

Catalyseur	Concentration en phase aqueuse (mole/l)	Concentration en phase organique (mole/l)
TBAB ou CTAB	6.10^{-2}	$4,8.10^{-2}$

Les valeurs des C.M.C. sont généralement de 10^{-4} à 10^{-3} mole par litre. Par exemple le C.M.C. du CTAB est de $9{,}2.10^{-4}$ à 25° dans l'eau [6]. Nous pensons, dans un travail ultérieur et en prenant pour base de départ les résultats obtenus, approfondir cette question.

Constantes de vitesse. — Nous avons utilisé comme modèle de base les *n*-propyl-2 et éthyl-5 thiazoles, en utilisant les conditions expérimentales indiquées dans le tableau I. Pour ces divers cas, nous avons vérifié les ordres de réaction 1 et 2 pour les températures de 24,9-50,9 et 64°. On constate que l'ordre 1 est apparemment celui qui est le mieux vérifié et ceci pour la température de 50,9°. Les constantes de vitesse que nous avons mesurées sont indiquées dans le tableau III.

Tableau III

Constantes de vitesse pour l'échange hydrogène deutérium en position-2 de certains alkyl thiazoles

Composés	H échangé	Constantes de vitesse (mn^{-1})	log. *k*
Thiazole	2	0,68	−0,16
	5	0,70	−0,15
n-propyl-2	5	$7{,}43.10^{-3}$	−2,12
Éthyl-5	2	$5{,}29.10^{-2}$	−1,27
Méthyl-4	2	4.10^{-2}	−0,95
Éthyl-4	2	4.10^{-2}	−1,39
t-butyl-4	2	$1{,}4.10^{-2}$	−1,85
Phényl-4	2	0,87	−0,06
	4	1,1	−0,04

On constate ainsi que les vitesses d'échange sont compatibles avec les effets électroniques attendus des groupements alkyle, au niveau des densités électroniques des positions -2 ou -5 [8]. Cependant, dans le cas du thiazole où la densité électronique de la position -5 est la plus forte, on constate que la vitesse de deutériation est identique à celle de la position -2. Ce dernier fait corrobore bien les résultats obtenus lors de la deutériation du thiazole en milieu méthanolate de sodium-méthanol deutérié [9]. Il semblerait donc, qu'outre la densité électronique, la stabilité du carbanion obtenu soit un des facteurs régissant cette réactivité. On peut aussi remarquer que la transmission des effets de substituants s'effectue d'une manière assez homogène, que ce soit par l'intermédiaire de l'atome de soufre ou de l'atome d'azote.

En ce qui concerne les corrélations possibles que l'on pourrait effectuer avec les σ *o*, *m*, para ou ★, les meilleurs résultats sont obtenus avec les σ méta et ★. Cependant, ne possédant pas de résultats concernant des substituants dont l'effet serait plus marqué [10] nous ne pensons pas qu'une telle corrélation soit significative, on peut seulement dire que les effets attendus sont observés. Ce fait est cependant significatif en ce qui concerne la catalyse par transfert de phase car il indique que la paire d'ions (substrat-ammonium quaternaire) n'a pas eu une solubilité « assistée » dans le milieu organique, par l'intermédiaire de l'augmentation de la masse moléculaire avec les groupements *t* butyle ou phényle.

Enfin, on peut souligner la facilité de mise en œuvre de la méthode qui permet, en jouant sur le type de sel ou de solvant d'obtenir facilement des composés thiazoliques deutériés dans un état de pureté satisfaisant. En effet, antérieurement, la synthèse de thiazoles deutériés était soit réalisée directement [deutériolyse des dérivés lithiés [11], action du deutérium

naissant sur les halogéno-2 thiazoles ([12])], soit par échange en présence de méthanolate de soude et de méthanol deutérié à chaud. Dans ce dernier cas, des produits de dégradation (ouverture du cycle) étaient obtenus.

ANALYSES ET SYNTHÈSES. — Les différents thiazoles utilisés ont été synthétisés par cyclisation directe à partir d'un thio-amide et d'un dérivé carbonylé α-chloré. La description de ces différents composés a déjà été réalisée par ailleurs [([13]), ([14]), ([15])].

Les déterminations du pourcentage d'échange hydrogène-deutérium ont été réalisées par RMN, par intégration des signaux des différents hydrogènes considérés. Dans le cas où des groupements méthylène étaient adjacents au cycle thiazolique, nous n'avons pas, dans nos conditions expérimentales, constaté d'échange sur ces positions.

Enfin, l'utilisation de thiazoles fonctionalisés comme substrats a conduit, pour les dérivées halogénés en position -2, à une certaine dégradation de la molécule; l'étude des dérivés nitrés conduit aussi à un résultat identique.

(*) Séance du 9 mai 1977.

(1) W. J. SPILLANE, H. J.-M. DOU et J. METZGER, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 2269.
(2) W. J. SPILLANE, P. HASSANALY et H. J.-M. DOU, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 289.
(3) M. MAKOSZA, *Modern Synthetic Methods in Organic Chemistry*, R. SCHEFFOLD, éd., Université de Berne.
(4) A. W. HERRIOTT et PICKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, p. 2345.
(5) M. MAKOSZA, Communication personnelle (à publier).
(6) (*a*) J. H. FENDLER et E. J. FENDLER, *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*, Academic Press, London, 1975; (*b*) E. D'INCAN et P. VIOUT, *Tetrahedron*, 1975, p. 159.
(7) D. LANDINI, A. MAÎA et F. MONTANARI, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1977, p. 112.
(8) L. BOUCASSE, E. J. VINCENT et J. METZGER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1182.
(9) M. DERBEZ, Diplôme d'Études Supérieures, Marseille 1964.
(10) D. S. NOYCE et S. A. FIKE, *J. Org. Chem.*, 1973, p. 2433.
(11) J. CROUZIER et J. METZGER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4134.
(12) R. VIVALDI, H. J.-M. DOU et J. METZGER, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1652.
(13) M. CARREGA, *Thèse Science*, Marseille, 1959.
(14) A. BABADJAMIAN, J. METZGER et M. CHANON, *J. Het. Chem.*, 1975, p. 643.
(15) A. HANTZSCH, *Chem. Ber.*, 1888, p. 942.

T. H. et W. J. S. :

Laboratoire de Chimie organique,
University College,
Galway,
Irlande;

H. J.-M. D. et J. M. :

Laboratoire de Chimie organique A,
Centre scientifique de Saint-Jérôme,
13397 *Marseille Cedex* 4.

CHIMIE ORGANIQUE. – *Hémisynthèse des « pseudo-tubulosines ».*

Note (*) de **Elisabeth Séguin** et **Michel Koch**, transmise par M. Maurice-Marie Janot.

Les « pseudo-tubulosines » sont des analogues structuraux de l'émétine, d'un type non encore rencontré à l'état naturel. Deux procédés d'hémisynthèse de ces alcaloïdes sont décrits. Leur configuration est établie par dichroïsme circulaire.

The "pseudo-tubulosines" are structural analogs of emetine, possessing a skeleton hitherto unknown in nature. Two hemisynthetic schemes are described for these compounds and their configuration has been established by circular dichroism.

Si l'on se réfère aux données acquises sur la biogenèse des alcaloïdes (1), on peut envisager quatre manières simples d'associer une unité monoterpénique issue du sécologanoside et deux unités phényléthylamine et (ou) tryptamine. Trois correspondent à des types d'alcaloïdes déjà connus, dont les principaux représentants sont l'émétine **1** (2), la tubulosine **2** [(2), (3)] et l'ochrolifuanine A **3** [(4), (5)], et qui ont été reproduits par synthèse totale ou hémisynthèse [(2), (5)]. Seuls les alcaloïdes correspondants au quatrième type, et pour lesquels nous proposons le nom de « pseudo-tubulosines » **4**, n'ont pas encore été découverts à l'état naturel. La présente Note rapporte leur hémisynthèse.

Celle-ci a été réalisée selon les deux méthodes de Pictet-Spengler (6) et de Bischler-Napieralski (7), déjà mises en œuvre dans le cas des alcaloïdes précédents [(2), (5)].

L'obtention des pseudo-tubulosines **4** *a*, *b*, *c*, *d* en une seule étape par condensation de Pictet-Spengler entre le dihydrocorynanthéal **5** ou le corynanthéidal **6** [(3), (8)] et l'homoveratrylamine **7** ne s'est pas révélée possible, quelles que soient les conditions de pH et de température. En revanche, si l'on opère avec la dopamine **8**, la réaction de cyclisation est totale en milieu acide faible. Les dérivés phénoliques obtenus, **9** et **10**, sont méthylés par le diazométhane. Les deux pseudo-tubulosines diastéréo-isomères issues de chaque aldéhyde sont ensuite séparées par chromatographie préparative.

L'hémisynthèse selon la méthode de Bischler-Napieralski s'effectue en trois étapes :

– préparation des homovératrylamides **11** et **12** des acides dihydrocorynanthéique ou corynanthéidique par action des esters méthyliques correspondants **13** et **14** (9) sur l'homovératrylamine **7**;

– cyclisation des amides à l'aide d'oxychlorure de phosphore;

– réduction des dérivés dihydroquinoléiques **15** et **16** par le borohydrure de potassium.

Les deux couples de diastéréo-isomères obtenus sont séparés comme précédemment. Les rendements, à chaque étape, sont pratiquement quantitatifs.

Les quatre pseudo-tubulosines ainsi préparées, de formule brute $C_{29}H_{37}O_2N_3 = 459$ déduite des spectres de masse, n'ont pu encore être obtenues à l'état cristallisé. Elles présentent des R_f distincts en chromatographie sur couche mince, mais leurs caractéristiques spectrales sont très voisines : ultraviolet λ_{max} nm (log ε) 226 (4,42), 282 (4,02), épaulement 290; infrarouge ν cm^{-1} 3 380, 3 060, 2 850, 2 800, 2 750, 1 625, 750. Leurs spectres de masse (M^+ 459) présentent des pics principaux à *m/e* 329, 267, 251, 223,

1

2

3

	H_{20}	H_{17}
4 a	β	α
b	β	β
c	α	β
d	α	α

9 . 20 βH
10 . 20 αH

15 . 20 βH
16 . 20 αH

5 . 20 βH
6 . 20 αH

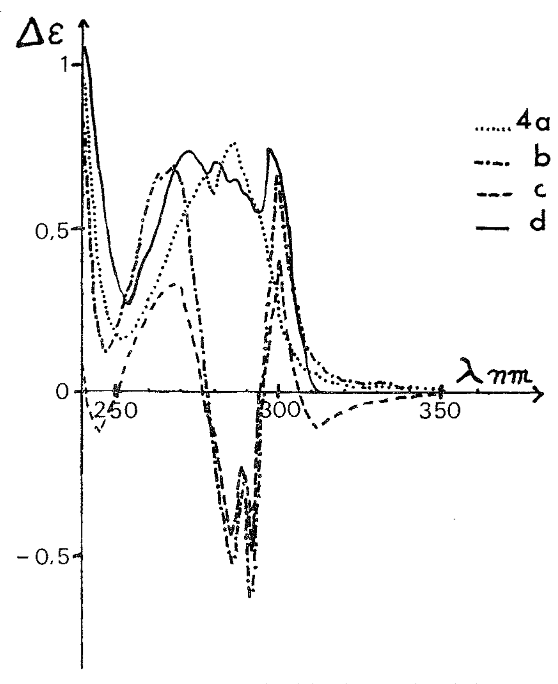
8

11 . 20 βH
12 . 20 αH

13 . 20 βH
14 . 20 αH

7

206 et 192, traduisant une fragmentation analogue à celle décrite pour les trois groupes d'alcaloïdes apparentés [(5), (10)]. La configuration en 17 a pu être déterminée, comme dans le cas des ochrolifuanines (5), par dichroïsme circulaire (*fig.*) (11). On sait en effet qu'à la configuration 3 α H de la partie tétrahydro β carboline de la molécule est associé, vers 280 nm, un dichroïsme positif (12). De même, en série tétrahydroisoquinoléine, à la configuration 1 α H (1 S) est associé, vers 280 nm, un dichroïsme positif, et à la



Courbes de dichroïsme circulaire des pseudo-tubulosines

configuration 1 β H (1 R) un dichroïsme négatif de même intensité (13). Dès lors, l'interprétation des courbes de dichroïsme circulaire des quatre pseudo-tubulosines peut s'effectuer sans ambiguïté : les courbes des composés **4** *b* et **4** *c* traduisent la sommation d'une contribution positive et d'une contribution négative, et donc une configuration 17 β H (17 R), celles des composés **4** *a* et **4** *d* la sommation de deux contributions positives, et donc une configuration 17 α H (17 S).

Il est à noter que, dans les conditions énoncées, les pseudo-tubulosines **4** *b* et **4** *c* (17 R) ont été obtenues en proportion légèrement plus forte que leurs diastéréo-isomères **4** *a* et **4** *d* (17 S).

Outre l'intérêt de disposer de modèles de référence de ces subtances, dont la découverte future à l'état naturel est vraisemblable, on est en droit d'espérer d'elles d'intéressantes propriétés pharmacologiques. L'étude de leurs propriétés antiparasitaires et antitumorales est en cours.

(*) Séance du 23 mai 1977.

(1) Il existe de nombreuses revues générales sur la biosynthèse des alcaloïdes, notamment : *The Alkaloids*, II, Specialist periodical reports, The Chemical Society, chap. 1 (biosynthesis), 1972.

(2) A. Brossi et S. Teitel, *The Ipecac alkaloids* dans R. H. F. Manske, *The Alkaloids*, 13, 1971, p. 189.

(3) M. Hesse, *Indolalkaloide in Tabellen*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1968.

(4) M. Koch et M. Plat, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 753.

(5) N. Préaux, *Thèse de doctorat d'état ès-Sciences*, Paris VI, 1976 (et références citées).

(6) W. M. Whaley et T. R. Govindachari, *Organic Reactions*, 6, 1951 p. 151 (et références citées).

(7) W. M. Whaley et T. R. Govindachari, *Organic Reactions*, 6, 1951 p. 74 (et références citées).

(8) Les matières premières utilisées nous ont été aimablement fournies par M. le professeur M.-M. Janot et M. le docteur R. Goutarel.

(9) A. L. Djakouré, *Thèse de doctorat d'état ès sciences*, Orsay, 1973 (et références citées).

(10) H. Budzikiewicz, C. Djerassi et D. H. Williams, *Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry*, 1, 1964, p. 184, Holden-Day.

(11) Nous sommes redevables des mesures de dichroïsme circulaire à Mme Gagne et M. Ungerer (« Jobin-Yvon », 91160 Longjumeau).

(12) W. Klyne, R. J. Swan, N. J. Dastoor, A. A. Gormann et H. Schmid, *Helvetica Chimica Acta*, 50, 1966, p. 115.

(13) S. Teitel, J. O'Brien, W. Pool et A. Brossi, *J. Med. Chem.*, 17, (1), 1974, p. 134.

Laboratoire de Pharmacie galénique,
Faculté de Pharmacie,
Université Paris V,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75006 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie de l'hydrostannation radicalaire du styrène.* Note (*) de **Jean-Paul Quintard** et **Michel Pereyre**, présentée par M. Henri Normant.

L'hydrostannation ou la deutériostannation radicalaire de styrènes spécifiquement deutériés conduit aux produits d'addition diastéréoisomères du type $R_3SnCHDCHDPh$. Le dosage RMN des formes *érythro* et *thréo* indique que l'addition n'est pas stéréosélective.

The free radical hydrostannation or deuterostannation of specifically deuterated styrenes yields the diastereoisomeric adducts $R_3SnCHDCHDPh$. *The NMR quantitative analysis of* erythro *and* threo *isomers indicates that the addition is not stereoselective.*

L'hydrostannation des liaisons éthyléniques procède le plus souvent par un mécanisme radicalaire conduisant, dans le cas d'un composé fonctionnel, au produit de β-addition ([1]), selon :

$$>C=C<_{\Sigma} \xrightarrow{R_3Sn^\bullet} -\underset{SnR_3}{\underset{|}{C}}-\dot{C}<_{\Sigma} \xrightarrow[-R_3Sn^\bullet]{R_3SnH} -\underset{SnR_3}{\underset{|}{C}}-CH-\Sigma$$

La stéréochimie de cette réaction a fait l'objet d'une étude en série cyclobuténique et les auteurs ont observé une *trans*-addition préférentielle ([2]), c'est-à-dire un transfert d'hydrogène privilégié sur la face la moins encombrée du radical intermédiaire. Il nous a alors semblé intéressant d'envisager l'étude de la stéréochimie d'hydrostannation des oléfines ne présentant pas une structure rigide. Compte tenu du fait qu'il a été montré par résonance paramagnétique électronique (RPE) que les radicaux intermédiaires présentent une conformation privilégiée pour laquelle la liaison étain-carbone et l'orbitale *p* sont coplanaires ([3]), il paraissait possible d'attendre, ici encore, une *trans*-addition préférentielle :

$$>C=C< + R_3Sn^\bullet \longrightarrow >\dot{C}-C(SnR_3)< \xrightarrow[-R_3Sn^\bullet]{R_3SnH} >C(H)-C(SnR_3)<$$

Le choix de l'oléfine modèle a été effectué en se référant à des résultats indiquant que pour les styrènes β-deutériés, la formation de produit d'addition avec les hydrures organostanniques est généralement plus rapide que l'isomérisation *cis-trans* provoquée par la réversibilité de l'addition du radical triorganostannyle ([4]).

De ce fait, nous avons tout d'abord choisi de réaliser la deutériostannation des β-deutériostyrènes *cis* et *trans*. Nous avons opéré sous irradiation ultraviolette, à différentes températures, en utilisant un large excès de réactif organostannique afin de favoriser la réaction de transfert. Les résultats enregistrés montrent que ce n'est qu'au-dessous de 0°C que les taux d'addition deviennent supérieurs aux taux d'isomérisation des oléfines de départ. Cette constatation est certainement liée au fait que le deutériure de triméthylétain est un plus mauvais agent de transfert que les hydrures précédemment utilisés [([4]), ([5])]. Toutefois, si dans de telles conditions la deutériostannation est stéréosélective, on doit pouvoir observer cette sélectivité au niveau des produits d'addition diastéréoisomères. En fait, il n'en est rien et tant à -8°C qu'aux températures supérieures,

le deutériure de triméthylétain conduit à des quantités égales d'isomères *thréo* et *érythro*. Ces derniers, pour lesquels nous avons récemment rapporté une méthode de synthèse stéréo-spécifique [6], sont dosés par résonance magnétique nucléaire (RMN), en découplant le deutérium, avec une incertitude qui peut être chiffrée à $\pm$ 5 % [7].

$$\text{Ph(H)C=C(H)D} \xrightarrow[\text{U.V.}]{\text{Me}_3\text{SnD}} \text{PhCHDCHDSnMe}_3 \xleftarrow[\text{U.V.}]{\text{Me}_3\text{SnD}} \text{Ph(H)C=C(D)H}$$

thréo/érythro $\neq 1$

Dans le but de favoriser l'étape de transfert, nous avons supprimé son effet isotopique défavorable en réalisant l'hydrostannation des α, β-dideutériostyrènes isomères. Dans ces conditions, aux températures de −8°C et −40°C, l'addition de l'hydrure de triméthylétain est nettement plus rapide que l'isomérisation des oléfines. Cependant, les résultats ne laissent apparaître aucune stéréosélectivité dans les limites d'incertitude du dosage. Il en est de même si, à ces températures, on utilise l'hydrure de triphénylétain, réputé meilleur donneur d'hydrogène que l'hydrure de triméthylétain [5].

$$\text{Ph(D)C=C(D)H} \xrightarrow[\text{U.V.}]{\text{R}_3\text{SnH}} \text{PhCHDCHDSnR}_3 \xleftarrow[\text{U.V.}]{\text{R}_3\text{SnH}} \text{Ph(D)C=C(H)D}$$

thréo/érythro $\neq 1$ (R = Me ou Ph)

Il apparaît donc que l'hydrostannation radicalaire des styrènes procède par un processus pas ou peu stéréosélectif. Cette propriété est très certainement liée à l'instabilité conformationnelle du radical produit d'addition intermédiaire; la rotation autour de la liaison simple carbone-carbone est vraisemblablement plus rapide que le transfert d'hydrogène :

$$\text{Ph(D)C=C(H)D} + \text{R}_3\text{Sn}^\bullet \rightleftharpoons \left[\text{Ph(D)}\dot{\text{C}}\text{–C(H)(D)SnR}_3 \rightleftharpoons \text{D(Ph)}\dot{\text{C}}\text{–C(H)(D)SnR}_3\right] \rightleftharpoons \text{R}_3\text{Sn}^\bullet + \text{D(Ph)C=C(H)D}$$

$$\downarrow \text{R}_3\text{SnH},\ -\text{R}_3\text{Sn}^\bullet$$

$$\text{PhCHDCHDSnR}_3$$

thréo + érythro

Il est possible que, par rapport aux radicaux précédemment étudiés par RPE [3], la présence d'un noyau aromatique sur le carbone trigonal conduise à réduire la stabilité de la conformation privilégiée. Une telle déstabilisation avait déjà été observée lors de la réduction de dihalogénosuccinates par les hydrures organostanniques [8] et c'est peut-être pour des raisons analogues que nous n'avions pas observé de sélectivité dans la réduction du fumarate et du maléate de méthyle par le couple deutériure de tributylétain-méthanol O-deutérié [9]. Malheureusement, il n'est pas possible d'utiliser des oléfines non activées car elles subissent l'isomérisation plus facilement qu'elles ne conduisent aux produits d'addition [4].

(*) Séance du 25 avril 1977.

([1]) (*a*) A. J. Leusink et J. G. Noltes, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 335; (*b*) M. Pereyre, G. Colin et J. Valade, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3358.

([2]) S. Kikkawa, N. Nomura et K. Hosoya, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1973, p. 1130.

([3]) (*a*) P. J. Krusic et J. K. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 6161; (*b*) P. J. Krusic et J. K. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 846; (*c*) T. Kawamura et J. K. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 648.

([4]) H. G. Kuivila et R. Sommer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 5616.

([5]) D. J. Carlson et K. U. Ingold, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 7047.

([6]) R. Fosty, M. Gielen, M. Pereyre et J.-P. Quintard, *Bull. Soc. chim. Belg.*, 85, 1976, p. 523.

([7]) Les spectres RMN des composés diastéréoisomères $R_3Sn-\overset{(A)}{C}HD-\overset{(B)}{C}HD-Ph$ ont été enregistrés soit en solvant $CFCl_3$, soit en solvant CCl_4/TMS sur un appareil « Brucker » fonctionnant à 90 MHz, en découplant le deutérium. Les caractéristiques en solvant CCl_4/TMS sont les suivantes :

R = Me	*érythro*	$\delta_{HA} = 1{,}096.10^{-6}$,	$\delta_{HB} = 2{,}762.10^{-6}$,	$J_{AB} = 9{,}5$ Hz;
	thréo	$\delta_{HA} = 1{,}100.10^{-6}$,	$\delta_{HB} = 2{,}763.10^{-6}$,	$J_{AB} = 6{,}9$ Hz;
R = Ph	*érythro*	$\delta_{HA} = 1{,}75.10^{-6}$,	$\delta_{HB} = 2{,}94.10^{-6}$,	$J_{AB} = 10{,}5$ Hz;
	thréo	$\delta_{HA} = 1{,}76.10^{-6}$,	$\delta_{HB} = 2{,}93.10^{-6}$,	$J_{AB} = 6{,}2$ Hz.

M. C. Brevard de la Société « Brucker » à Wissembourg ainsi que MM. R. Fosty et M. Gielen de l'Université Libre de Bruxelles ont bien voulu enregistrer ces spectres.

([8]) R. J. Strunk, P. M. di Giacomo, K. Aso et H. G. Kuivila, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 2849.

([9]) J.-P. Quintard et M. Pereyre, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 868.

Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire de Chimie
des Composés organiques du Silicium
et de l'Étain
associé au C.N.R.S.,
Université de Bordeaux-I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Proposition d'un mécanisme pour la synthèse d'aziridines saturées à partir d'oximes de dérivés carbonylés α-éthyléniques avec l'hydrure double d'aluminium et de lithium.* Note (*) de **Guy Ricart** et **Daniel Couturier**, présentée par M. Henri Normant.

L'interprétation de la régiosélectivité dans la réduction par $AlLiH_4$ d'une oxime α-éthylénique pour donner l'aziridine saturée, est basée sur l'idée d'interactions attractives non liantes entre les extrémités du système π à quatre atomes. Le dérivé dilithié de la cyclohexanone oxime est facilement cyclisé en éthylènimine par action de $AlLiH_4$ dans le THF.

An explanation for the regioselectivity in the reduction by $LiAlH_4$ *of an α-ethylenic oxime leading to the saturated aziridine, can be offered on the basis of the idea of attractive nonbonded interactions between the termini of the four atom π system. The dilithium derivative of cyclohexanone oxime reacts with* $LiAlH_4$ *in* THF *to give 7-azabicyclo* (4, 1, 0) *heptane.*

Nous avons précédemment montré que l'action de $LiAlH_4$ sur les oximes d'aldéhydes et de cétones α-éthyléniques conduit à un mélange d'aziridines, d'amines, saturées ou insaturées et d'imines. Les proportions très variables dépendent de la structure de l'oxime, du solvant et de la température ([1]). D'autres auteurs ont aussi mis en évidence la formation d'éthylènimines à partir d'oximes α-insaturées avec le même agent réducteur ([2]).

(A) Rappelons les principaux facteurs susceptibles de modifier les proportions des différents produits dans la réduction d'une oxime α-éthylénique par $LiAlH_4$:

(*a*) configuration de l'oxime de départ : les expériences ont montré que la forme syn de l'oxime favorise l'obtention de l'aziridine saturée (régiosélectivité). Cette influence de la stéréochimie a été mise en évidence notamment avec les oximes du crotonaldéhyde et de l'isophorone;

(*b*) température du milieu réactionnel : en général, le rendement de la réduction augmente avec la température mais le rapport aziridine/amines diminue; la formation d'éthylènimine est possible à basse température, celle des amines éthyléniques est plus défavorisée;

(*c*) solvant : la transformation des oximes de l'aldéhyde crotonique et de la benzylidène acétone montrent que le rapport aziridines/amines s'élève avec la polarité du solvant tandis que l'oxime syn de l'isophorone se cyclise pratiquement aussi bien dans l'éther à reflux que dans le THF. Un changement de la polarité du solvant influe souvent moins sur la formation de l'aziridine que sur celle compétitive de l'amine.

A partir de l'oxime de la benzylidène acétone nous obtenons les deux aziridines diastéréo-isomères en majorité *cis* : le phénomène stéréosélectif est plus marqué dans l'éther ($R = cis/trans \sim 7$) que dans le THF ($R \sim 4,3$). Cet écart à la stéréosélectivité est aussi observé dans la réduction d'oximes saturées par $AlLiH_4$ ([3]) et $NaAlH_2(OCH_2CH_2OCH_3)_2$ ([4]).

(B) Hypothèse proposée pour le mécanisme de cyclisation de l'oxime syn en aziridine saturée :

(*a*) formation de l'organométallique, passage à l'azirine et réduction en aziridine : la première étape, immédiate, est le remplacement de l'hydrogène hydroxylique de l'oxime par le métal du réducteur. L'addition de l'ion hydrure et le transfert du doublet π vers

Schéma 1

Schéma 2

le carbone α conduit à l'α-anion syn **2** possédant le système π à quatre atomes avec la géométrie U qui permet une interaction attractive non liante entre l'oxygène et l'atome de carbone en position α; cette interaction stabilisante n'existe pas pour l'anion de configuration anti. Ce concept d'attraction non liante a été exprimé de façon quantitative par Epiotis ([5]) pour rendre compte de la *cis* préférence d'oléfines variées. Récemment le même argument a été mis en avant pour expliquer la « syn » sélectivité marquée dans le cas de l'échange H/D ([6]) et l'alkylation ([7]) des méthoximes ou oximes de cétones. L'anion syn conduit au dérivé bimétallé **3** précurseur du nitrène vinylique ([8]) qui se transforme aussitôt en azirine **5**. La réduction hautement stéréosélective ([9]) de l'azirine formée *in situ* par l'hydrure métallique fournit l'aziridine **6**;

(*b*) réaction du dérivé dilithié de la cyclohexanone oxime avec $LiAlH_4$: synthèse de l'aza-7 bicyclo (4.1.0) heptane **11**.

Le traitement de la cyclohexanone oxime avec deux équivalents de *n*-butyllithium dans le THF à 0° permet d'accéder au dérivé dilithié **9** [([7]), ([10])]; il est stable à température ambiante ([7 a]), il ne semble pas évoluer en présence d'un excès de butyllithium. La solution ainsi obtenue donne par action de $LiAlH_4$ l'aziridine secondaire **11** et l'amine primaire **12** avec des rendements respectifs de 46 et 19 %. La réduction directe de cette même oxime par $LiAlH_4$ forme essentiellement la cyclohexylamine; l'emploi d'un autre réducteur aluminique (Red-Al) fournit l'aziridine **11** avec un rendement de 25 % ([11]). L'échange entre l'hydrure aluminique et l'organolithien **9** conduit vraisemblablement à l'organométallique mixte **10** où la liaison O—Al plus covalente que la liaison O—Li, permet un

passage plus aisé à l'azirine par l'intermédiaire nitrène. La conversion d'une oxime en son sel dilithié-1.4 avant l'addition de $LiAlH_4$, favorise donc fortement sa cyclisation en éthylènimine.

Remarques. — Dans la réduction de la crotonaldoxime par $LiAlH_4$, nous avions interprété la présence de produits de condensation de type **7** comme étant le résultat de l'addition sur l'azirine de l'organométallique intermédiaire **3** comparable au dérivé **10.**

— Eguchi et coll. ([12]) ont indiqué qu'un excès de réactif de Grignard était nécessaire pour cycliser l'oxime en aziridine;

— le dérivé cyclique **3**″ peut être comparé au composé **4** qui par thermolyse se transforme en partie en azirine ([13]);

— la réaction entre un organolithien et une oxime peut aussi conduire aux hydroxylamines ([14]), aux aziridines ([15]) aux amines secondaires ([15] *a*) et aux amines secondaires transposées ([15] *c*);

Schéma 3

— pour la structure de $LiAlH_4$ en solution dans l'éther ou dans le THF et le rôle du cation alcalin dans les réductions, on se reportera aux mémoires ([16] *a-c*).

(C) Formation de l'aziridine saturée à partir de l'oxime anti : en général, cette forme d'oxime est peu propice à l'obtention de l'aziridine saturée, mais elle n'interdit cependant pas sa formation. La première explication que l'on peut en donner est basée sur l'isomérisation anti $\rightarrow$ syn *in situ.*

Une deuxième explication, indépendante de la stéréochimie de l'oxime de départ, serait la cyclisation en aziridine de l'hydroxylamine éthylénique métallée intermédiaire **13** : l'addition de $LiAlH_4$ sur la double liaison carbone-carbone est possible car un effet de proximité peut intervenir pour maintenir le réactif au voisinage du centre à attaquer; on peut aussi envisager une interaction attractive entre l'oxygène et le β-anion qui se forme, par analogie avec l'idée d'interactions attractives dans les éthanes 1.2 disubstitués où les deux substituants comportent des paires libres ([5] *a*) : ceci tendrait à favoriser l'attaque par l'ion hydrure de la liaison éthylénique de l'hydroxylamine métallée **13.** La substitution nucléophile intramoléculaire du groupe mobile O–Al par le carbanion conduit à l'aziridine dans sa configuration thréo ou érythro. Cromwell et coll. ([17]) ont par ailleurs cyclisé une hydroxylamine O-méthylée en aziridine par action du méthylate de sodium dans le méthanol. Ce mécanisme permet d'interpréter la présence de l'éthylènimine trans obtenue par réduction avec $LiAlH_4$ de l'oxime de la benzylidène acétone. L'hydroxylamine métallée **13** peut aussi conduire à l'amine éthylénique, elle-même réductible en amine saturée **14** (dans le cas où $R_2 = Ø$) ou après migration de la liaison éthylénique sur l'atome d'azote et hydrolyse, à une imine **15** ([1] *b*).

L'aziridine **11** obtenue a des caractéristiques spectrale (RMN) et analytique (point de fusion du dérivé N-benzoylé) conformes à celles de la littérature ([18]); picrate : F_{inst} 149-151° (N basique % calculé 4,29 trouvé 4,30).

(*) Séance du 25 avril 1977.

([1]) (*a*) C. Glacet, G. Ricart et D. Couturier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (13 b), 1970, p. 38; (*b*) G. Ricart et D. Couturier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 569 et réf. cit.

([2]) (*a*) L. Ferrero, S. Geribaldi, M. Rouillard et M. Azzaro, *Can. J. Chem.*, 53, 1975, p. 3227; (*b*) M. Y. Shandala, M. D. Salomon et E. S. Waight, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 892; (*c*) K. Kotera, Y. Takano, A. Matsuura et K. Kitahonoki, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 539; (*d*) J. R. Dimmock, W. A. Turner, P. J. Smith et R. G. Sutherland, *Can. J. Chem.*, 51, 1973, p. 427.

([3]) A. Tzikas, C. Tamm, A. Boller et A. Fürst, *Helv. Chim. Acta*, 59, 1976, p. 1850.

([4]) S. R. Landor, O. O. Sonola et A. R. Tatchell, *J. Chem. Soc.*, *Perkin trans.*, I, 1974, p. 1294.

([5]) (*a*) N. D. Epiotis, *J.Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 3087; (*b*) N. D. Epiotis, S. Sarkanen, D. Bjorkquist, L. Bjorkquist et R. Yates, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 4075.

([6]) T. A. Spencer et C. W. Leong, *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 3889.

([7]) (*a*) M. E. Jung, P. A. Blair et J. A. Lowe, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 1439; (*b*) R. R. Fraser et K. L. Dhawan, *J. Chem. Soc. Chem. Com.*, 1976, p. 674.

([8]) G. Ricart et D. Couturier, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 191.

([9]) A. Hassner et F. W. Fowler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 2869.

([10]) W. G. Kofron et M. K. Yeh, *J. Org. Chem.*, 41, 1976, p. 439 et ref. cit.

([11]) Y. Girault, M. Decouzon et M. Azzaro, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 1175.

([12]) S. Eguchi et Y. Ishii, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 36, 1963, p. 1434.

([13]) R. Huisyen et J. Wulff, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 917.

([14]) H. G. Richey, R. C. McLane et C. J. Phillips, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 233.

([15]) (*a*) R. Chaabouni et A. Laurent, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2680; (*b*) H. M. Kismann, D. S. Tarbell et J. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2959; (*c*) N. W. Gabel, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 3129.

([16]) (*a*) Ph. Gorin, J. C. Marchon, J. Tranchant, S. Kovacevic et J. P. Marsault, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3790; (*b*) E. C. Ashby, J. P. Sevenair et F. R. Dobbs, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 197; (*c*) J. L. Pierre, H. Handel et R. Perraud, *Tetrahedron*, 31, 1975, p. 2795.

([17]) D. L. Nagel et N. H. Cromwell, *J. Heterocyclic. Chem.*, 11, 1974, p. 1093.

([18]) A. Hassner, G. J. Matthews et F. W. Fowler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 5046.

Laboratoire de Chimie organique I,
Université des Sciences et Techniques
de Lille,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Élucidation du mécanisme de conversion du méthanol en hydrocarbures sur un nouveau type de zéolithe. Apport de la chromatographie en phase gazeuse et de la résonance magnétique nucléaire du carbone*-13. Note (*) de **Éric G. Derouane**, **Pierre Dejaifve**, **Janos B. Nagy**, **Jan H. C. van Hooff**, **Ben P. Spekman**, **Claude Naccache** et **Jacques C. Védrine**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les analyses par chromatographie en phase gazeuse et par RMN-^{13}C des produits formés lors de la conversion du méthanol en hydrocarbures sur une zéolithe H-ZSM-5 ont permis de mettre en évidence une réaction de déshydratation en diméthyléther et en éthylène; la réaction se propage ensuite au moyen de deux réactions en compétition : une déshydratation-méthanolation successive formant les produits aliphatiques ramifiés et une polycondensation conduisant aux dérivés aromatiques et aliphatiques linéaires.

By vpc and ^{13}C-NMR *analysis, it was shown that the methanol into hydrocarbons conversion on* H-ZSM-5 *zeolite proceeds* via *dehydration into dimethylether and ethylene; the reaction propagation occurs by two competitive mechanisms: (a) successive dehydration-methanolation to give branched aliphatics, and (b) polycondensation reactions leading to linear aliphatic and aromatic compounds.*

En 1975, la firme « Mobil » a mis au point un procédé permettant la conversion directe du méthanol en hydrocarbures sur un nouveau type de zéolithe, dénommé ZSM-5. L'intérêt pratique et l'idée conductrice de ce procédé ont été décrits précédemment [(1), (3)]:

$$x\,CH_3OH \rightarrow (CH_2)_x + x\,H_2O.$$

Afin d'élucider les premières étapes du mécanisme de la conversion du méthanol en hydrocarbures sur la zéolithe ZSM-5, nous avons analysé par chromatographie en phase gazeuse (c.p.g.) et par RMN-^{13}C les produits de la réaction.

La zéolithe H-ZSM-5 a été synthétisée selon le brevet « Mobil » [(4), (5)]; pour l'étude par c.p.g., elle a été diluée à 50 p. cent par de la silice.

La réaction est effectuée dans un microréacteur à flux continu; les vapeurs d'alcool sont diluées par de l'hélium dont le débit est réglable. Une partie des produits de la réaction est prélevée et analysée par c.p.g. en utilisant une précolonne constituée de 25 p. cent de diglycérol sur « Chromosorb P » et une colonne « Porapak P » pour obtenir une meilleure séparation des produits.

L'étude par RMN-^{13}C des produits formés lors de la conversion du méthanol sur la zéolithe H-ZSM-5 a été réalisée en adsorbant 0,08 ml de méthanol enrichi à environ 30 p. cent en ^{13}C sur 1 g de zéolithe H-ZSM-5, prétraitée sous vide à 400°C. L'échantillon est alors traité par palier à des températures croissantes (150-350°C). Après chaque traitement thermique, le spectre RMN-^{13}C de l'*échantillon* (adsorbat+solide) est enregistré à 40°C.

Les répartitions des produits formés en fonction de la température de réaction et les déplacements chimiques normalement attendus *en solution* pour les divers produits formés par la réaction sont rassemblés dans les tableaux I et II, respectivement. On constate que les spectres RMN observés (tableau III) sont tout à fait en accord avec les analyses chromatographiques bien que les températures de réaction soient plus faibles d'environ 50°C:

ceci n'est pas surprenant, la conversion du méthanol étant en RMN réalisée en système statique. Notons aussi que la RMN permet d'analyser les produits de réaction adsorbés sur le catalyseur.

Les résultats obtenus tant par c.p.g. qu'en RMN montrent qu'à basse température, il y a déshydratation de l'alcool et il se forme principalement de l'éther diméthylique, éventuellement selon un mécanisme déjà décrit dans la littérature ([6]); à température plus élevée, l'éther se déshydrate pour former l'éthylène qui évolue très rapidement pour donner des paraffines et des produits aromatiques. A ce point de vue, il est intéressant de remarquer que l'apparition de ces deux catégories de composés se réalise simultanément, ce qui peut être compris par une réaction de disparition des oléfines par disproportionation (transfert d'hydrogène) et polycondensation en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques.

TABLEAU I

Répartition des produits (en nombre d'atomes de carbone) *formés lors de la conversion du méthanol sur la zéolithe* H-ZSM-5 (1 g de catalyseur; débits : CH_3OH, 1,24 ml/h; He, 3,9 ml/mn).

Produits	T 250°C	T 300°C	T 350°C	T 400°C
Méthanol	14,5	17,6	–	–
Diméthyléther	74,4	49,3	–	–
C_2	4,0	10,3	3,4	3,8
$C_3 + C_4$	5,9	11,4	40,7	46,0
$C_5 - C_{10}$ paraffines	1,2	9,8	26,7	16,6
$C_6 - C_{10}$ aromatiques	–	1,6	29,2	33,6

On peut noter qu'au-dessus de 250°C, on n'observe pas de raie d'absorption RMN correspondant à l'éthylène et que les raies $-OR$ ($R = CH_3$ ou CH_2) s'élargissent, ce qui indique qu'il se forme une variété d'éthers aliphatiques. Vers 300°C, les carbones des méthylènes et méthyles aliphatiques sont déplacés vers les champs faibles indiquant l'apparition de composés aromatiques et oléfiniques comportant des chaînes aliphatiques : c'est également à cette température que l'on commence à observer les pics des carbones oléfiniques et aromatiques; de plus, si l'on porte directement le méthanol à 350°C (essai n° 6), on observe également un déplacement vers les champs faibles des méthylènes et méthyles aliphatiques.

Comme on n'observe pas de carbone éthylénique par RMN, on peut en déduire que l'éthylène, formé à une température supérieure à 200°C, est très réactif et disparaît immédiatement en formant un ion carbénium avec les sites acides de Brönsted de la zéolithe ([8]); cet ion carbénium peut ensuite réagir de deux façons différentes :

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow[HOZ]{} \underset{\displaystyle OZ^-}{CH_3-CH_2^+}$$

$$\xrightarrow[CH_3OH]{(a)} CH_3-CH_2-O-CH_3+HOZ$$

$$\xrightarrow[CH_2=CH_2]{(b)} CH_3-CH_2-CH=CH_2+HOZ$$

Le chemin réactionnel (*a*) conduit, par nouvelle déshydratation, au propylène, qui peut réagir de la même manière; les ions carbénium secondaires étant plus stables, le propylène forme ainsi préférentiellement des dérivés aliphatiques ramifiés

$$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow[HOZ]{} CH_3-\underset{\displaystyle OZ}{CH^+}-CH_3 \xrightarrow[CH_3OH]{} CH_3-\underset{\displaystyle OCH_3}{CH}-CH_3+HOZ$$

Quant au procédé de polycondensation (*b*), il formerait les oléfines linéaires qui par disproportionation seraient responsables de l'apparition simultanée des paraffines linéaires et des dérivés aromatiques. Ces dernières réactions nécessiteraient une température de l'ordre de 300 à 350°C.

La conversion du méthanol sur la zéolithe H-ZSM-5 serait donc propagée au moyen de réactions de déshydratation-méthanolation successives, en compétition avec des réactions de polycondensation-aromatisation. Le mécanisme par déshydratation-méthanolation successive est confirmé par l'observation constante, quel que soit le degré d'avancement de la réaction, d'une quantité résiduelle de méthanol (tableau III). Ce dernier peut d'ailleurs aisément être régénéré par une hydrolyse des éthers formés, le milieu étant très riche en eau.

TABLEAU II

Déplacements chimiques par rapport au TMS (*) *dans la bibliographie* (7)

^{13}C	CH_3OH	CH_3OCH_3	$(OCH_3) + (OCH_2)$	$(CH_2 + CH_3)_{al.}$	$(CH_2 + CH_3)_{ar.}$	$(C)_{ar.+ol.}$
$\delta . 10^{-6}$...	49,5	59,4	60-75	14-33	17-30	~130

al., aliphatiques; ar., aromatiques; ol., oléfiniques; $(CH_2 + CH_3)_{ar.}$, méthylènes et méthyles branchés sur des cycles aromatiques; (*) TMS, tétraméthylsilane.

TABLEAU III

Conversion du méthanol sur la zéolithe H-ZSM-5 (analyses par RMN-^{13}C)

Essais	T (°C)	Temps ([a]) (mn)	$\delta . 10^{-6}$ (TMS)	$\Delta H_{1/2}$(Hz) ([b])	^{13}C	Intensité (%)
1........	25	60	49,5	70	A	100
2........	150/200	90	59,1	50	B	93
		30	49,6	–	A	7
3........	= (2) + 250	30	19,6	250	C	36
			49,7	–	A	2
			58,8	110	B′	62
4........	= (3) + 300	30	14,8 + 22,1	–	C′	51
			59,9	220	B′	42
			135,3	230	D	7
5........	= (4) + 350	6	16,6	340	C′	64
			49,9	–	A	1
			60,2	190	B′	22
			132,2	250	D	13
6........	350	6 ([c])	20,2	350	C′	22
			50,7	190	A	49
			58,5	–	B′	15
			134,6	310	D	14

([a]), traitements consécutifs d'un même échantillon; ([b]), largeurs de raies à mi-hauteur; ([c]), nouvelle dose de méthanol adsorbée et portée directement à 350°C; (A), CH_3OH; (B), diméthyléther; (B′), OCH_3 et OCH_2 de divers éthers aliphatiques; (C), méthyles et méthylènes aliphatiques; (C′), méthyles et méthylènes aliphatiques + oléfiniques + aromatiques; (D), noyaux ^{13}C oléfiniques et aromatiques.

Une discussion plus détaillée de ce mécanisme, incluant divers autres résultats expérimentaux, sera publiée ultérieurement.

(*) Séance du 9 mai 1977.

([1]) S. L. MEISEL, J. P. MCCULLOUGH, C. H. LECHTZLER et P. B. WEISZ, *Chemtech*, février 1976, p. 86-89.
([2]) Brevet Mobil, U.S. Patent, 3.899.544, 12 août 1975.
([3]) Brevet Mobil, Belge n° 818.709, 10 février 1975.
([4]) Brevet Mobil, U.S. Patent, 3.702.886, 14 novembre 1972.
([5]) B. P. A. SPEKMAN, Rapport d'études, Technische Hogeschool, Eindhoven, Pays-Bas, février 1977.
([6]) E. A. SWABB et B. C. GATES, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 11, (4), 1972, p. 540.
([7]) J. B. STOTHERS, *Carbon*-13 *NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1972.
([8]) H. G. KARGE, *4th Intern. Confer. on Molecular Sieves*, Chicago 1977, A.C.S. Symposium, series 40, 1977, p. 584.

E. G. D., P. D. et J. B. N. :
Facultés universitaires de Namur,
Laboratoire de Catalyse,
61, *rue de Bruxelles,*
B-5000 *Namur,*
Belgique;

J. H. C. H. et B. P. S. :
Technische Hogeschool Eindhoven,
Laboratorium voor Anorganische Chemie,
B.P. n° 513,
Eindhoven,
Pays-Bas;

C. N. et J. C. V. :
Institut de Recherches sur la Catalyse,
C.N.R.S.,
79, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69626 *Villeurbanne.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Modification de la répartition des espèces chimiques lors du refroidissement d'une eau thermale.* Note (*) de **Gil Michard,** présentée par M. Gaston Charlot.

On présente une méthode de calcul de l'évolution de la répartition des espèces chimiques lors du refroidissement ou du réchauffement d'une solution en milieu fermé. Ce calcul permet d'estimer la température profonde des sources très alcalines.

The author presents a calculation of the evolution of chemical species during the cooling of a solution in closed system. An application to the determination of deep temperature for hot alkaline waters is given.

INTRODUCTION. — Les eaux thermales acquièrent leur composition par réaction avec les roches encaissantes dans un réservoir profond à température élevée. Quand le débit des sources est assez élevé, l'eau au cours de sa remontée depuis le réservoir profond jusqu'à la surface, n'échange souvent avec les roches que de faibles quantités de substances; on peut supposer qu'elle évolue comme un système clos. S'il y a abaissement de température, cela va entraîner une modification de la répartition des espèces chimiques et en particulier une variation du pH de la solution. L'estimation des températures profondes à l'aide de la composition chimique de l'eau à l'émergence [par exemple à l'aide de la teneur en silice ([1])] peut être perturbée par ces variations.

Ce problème est en particulier très important dans le cas des sources alcalines sulfurées comme celles que l'on rencontre dans les Pyrénées orientales; au pH élevé ($\simeq 9$) de ces sources, la silice est partiellement ionisée en $H_3SiO_4^-$ et seule la teneur en H_4SiO_4 permet de calculer la température.

La présence dans ces eaux d'un nombre important d'espèces acido-basiques actives

$$HS^-, \quad HCO_3^-, \quad CO_3^{--}, \quad H_2BO_3^-, \quad H_3SiO_4^-, \quad NH_3, \quad OH^-$$

conduirait à des expressions de degré élevé solubles uniquement par des méthodes d'approximation.

Nous proposons ici une méthode de calcul relativement simple permettant, à l'aide de la teneur en silice, de déterminer la température profonde.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE DE CALCUL DU pH. — Soit $A_i H$ l'un des acides faibles présents :

$$A_i H \leftrightarrows A_i^- + H^+.$$

Les relations suivantes doivent être vérifiées :

$$|A_i| + |A_i H| = C_{A_i}, \tag{1 a}$$

$$\sum_i |A_i| = R_b, \tag{2 a}$$

réserve alcaline de la solution

$$\frac{|A_i||H^+|}{|A_i H|} = K'_{A_i}, \tag{3 a}$$

constante apparente d'acidité à la force ionique de la solution

TABLEAU I

Données thermodynamiques des différents acides présents dans l'eau de la source de la Chaufferie

Espèce	a/R	$-b/R$	Réf.
$H_4SiO_4^0$	7 842,4	0,037 64	(2)
NH_4^+	5 493,4	0,009 13	(3)
$H_2CO_3^0$	5 485,6	0,050 52	(4)
HCO_3^-	6 287,7	0,050 63	(4)
H_2O	10 283,8	0,038 31	(4)
H_3BO_3	2 611,1	0,016 09	(5)

Dérivons par rapport à la température et posons

$$\frac{d|A_i|}{dt} = \lambda_{A_i}.$$

Les expressions précédentes deviennent :

$$(1\,b)\qquad \lambda_{A_i}+\lambda_{A_iH}=0,$$

$$(2\,b)\qquad \sum_i \lambda_{Ai}=0,$$

$$(3\,b)\qquad \frac{\lambda_{A_i}}{|A_i^-|}+\frac{\lambda_H}{|H^+|}-\frac{\lambda_{A_iH}}{|A_iH|}=\frac{d\ln K'_{A_i}}{dT}=\frac{\Delta H'_{R_i}}{RT^2},$$

l'enthalpie $\Delta H'_{R_i}$ associée à la réaction peut être écrite sous la forme :

$$\Delta H'_{R_i}=a+b\,T^2,$$

d'où

$$\frac{d\ln K'_{A_i}}{dT}=\frac{a}{RT^2}+\frac{b}{R},$$

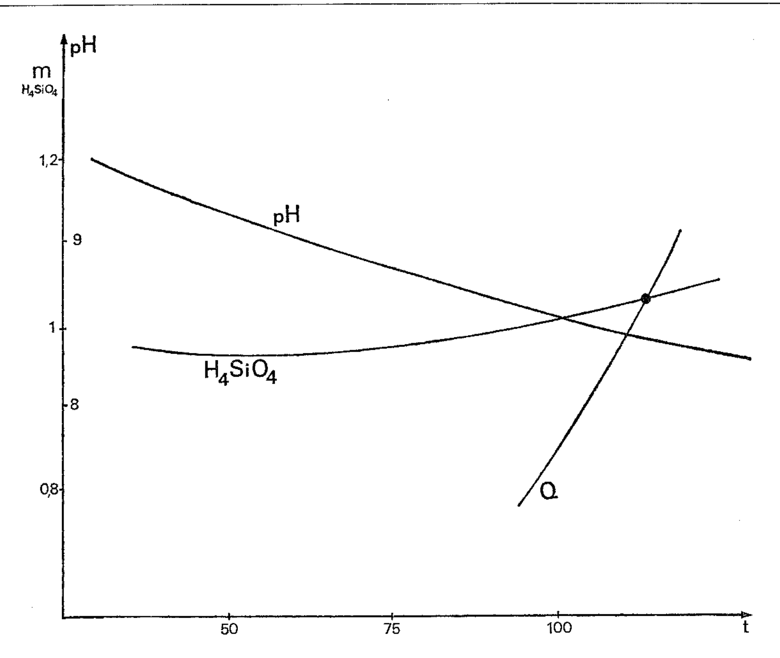
combinant (1 *b*) et (3 *b*) on peut exprimer tous les λ_{A_i} en fonction de λ_H :

$$\lambda_{A_i}\left(\frac{1}{|A_i|}+\frac{1}{|A_iH|}\right)=\frac{a}{RT^2}+\frac{b}{R}-\frac{\lambda_H}{|H^+|}.$$

En reportant cette expression de λ_{A_i} dans (2 *b*), on obtient une expression où ne figurent que λ_H et les concentrations $|A_i|$, $|A_iH|$, ..., $|H^+|$. Comme on peut déterminer la répartition des espèces dissoutes à la température d'émergence T, on pourra calculer les paramètres λ_{A_i} puis les concentrations des différents ions à la température T+dT par

$$|A_i|_{T+dT}=|A_i|_T+\lambda_{A_i}.dT.$$

On connaît ainsi la répartition des espèces à la nouvelle température et de proche en proche, on pourra suivre l'évolution de la composition de la solution.



Évolution du pH et de la concentration en H_4SiO_4 dissous en fonction de la température. La courbe Q représente la solubilité du quartz en fonction de la température. Les concentrations de silice sont exprimées en millimoles par kilogramme.

DÉTERMINATION DE LA TEMPÉRATURE PROFONDE DES EAUX PYRÉNÉENNES. — La méthode proposée est particulièrement intéressante pour la détermination de la température profonde, car on suit de façon continue l'évolution de la composition quand la température varie. Il suffit alors de comparer la teneur en silice H_4SiO_4 ainsi calculée avec celle obtenue à saturation avec le quartz ([1]).

TABLEAU II

Composition de l'eau de la source de la Chaufferie
(Les concentrations sont exprimées en moles par kilogramme)

T	73°C	ΣCO_2	$8,4.10^{-4}$
Ca^{2+}	$4,15.10^{-5}$	$R_{B\,mes}$	$17,7.10^{-4}$
Mg^{2+}	2.10^{-7}	HCO_3^-	$7,9.10^{-4}$
K^+	$6,5.10^{-5}$	CO_3^{--}	$0,5.10^{-4}$
Na^+	$2,8.10^{-3}$	$H_3SiO_4^-$	$5,4.10^{-4}$
Li^+	$1,3.10^{-5}$	OH^-	$1,2.10^{-4}$
Cl^-	2.10^{-4}	HS^-	$2,2.10^{-4}$
SO_4^{--}	4.10^{-4}	$H_3BO_4^-$	$0,2.10^{-4}$
ΣSiO_2	$1,48.10^{-3}$	$R_{B\,calc}$	$17,9.10^{-4}$

Dans le cas particulier du système pyrénéen, les constantes a/R et b/R utilisées pour les différents couples acido-basiques sont regroupées dans le tableau I.

Le calcul a été appliqué à l'eau de source de la Chaufferie à Thuès-les-Bains dont le débit est de 550 l/mn.

Les caractéristiques chimiques figurent dans le tableau II. On peut voir que la concordance entre la réserve alcaline mesurée et celle obtenue par mesure directe est très satisfaisante. La force ionique de la solution est faible (environ 3.10^{-3} M/l), l'influence des coefficients d'activités et de complexes est faible.

L'évolution calculée par notre méthode de la concentration en H_4SiO_4 et du pH est reportée sur la figure 1. Par comparaison avec la courbe de Fournier et Rowe, on peut estimer la température profonde à 114°C.

EXTENSION A DES SOLUTIONS PLUS CONCENTRÉES. — Par des solutions naturelles plus concentrées, des complexes ou des paires d'ions vont intervenir de façon non négligeable, le principe du calcul est encore applicable. Mais, comme il existe alors des équations où H^+ n'intervient pas directement, la résolution du système n'est plus évidente. Il faut alors résoudre une équation matricielle de rang assez élevé et faire appel à l'ordinateur. Le programme correspondant est en cours d'achèvement au laboratoire.

(*) Séance du 9 mai 1977.

(1) R. O. FOURNIER et J. J. ROWE, *Amer. J. Sc.*, 264, 1966, p. 685-697.

(2) B. N. RYZHENKO, *Geokhymia*, 2, 1967, p. 161-165.

(3) J. M. WRIGHT, W. T. LINDSAY et T. R. DRUGA, *U.S. Atomic Energy Comm. WAPDIM*, 204, 1961.

(4) A. B. NAUMOV, B. N. RYZHENKO et I. L. KHODAKHORSKY, *Handbook of Thermodynamical Data*, Moscou, 1971, 239 p.

(5) R. E. MESMER, C. F. BAES et F. H. SWEETON, *Inorg. Chem.*, 11, 1972, p. 536-543.

Laboratoire de Géochimie des Eaux,
Équipe du L.A. 196,
Université Paris-VII,
2, *place Jussieu,*
75221 *Paris Cedex* 05.

THERMOCHIMIE. — *Sur l'enthalpie de formation de la cytosine à l'état solide.* Note (*) de **Raphaël Sabbah, Mobine Nabavian** (1) et **Marc Laffitte,** présentée par M. Pierre Desnuelle.

Par calorimétrie de combustion à l'aide d'un calorimètre à bombe rotative, nous avons déterminé l'enthalpie de formation de la cytosine à l'état solide à partir de son enthalpie de combustion. Nous trouvons $\Delta \mathscr{H}_f^0$ (c, 298,15 K) = − (235,43 ± 0,46) kJ.mol^{-1}.

The energy of combustion of crystalline cytosine was determined by precision oxygen-rotating bomb combustion calorimetry. −(2,053.18 ± 0.37) kJ × mol^{-1} *is reported as the standard enthalpy of combustion* $\Delta\mathscr{H}_c^0$ (c, 298.15 K). *With the use of appropriate auxiliary data, this gives* $\Delta \mathscr{H}_f^0$ (c, 298.15 K) = −(235.43 ± 0.46) kJ × mol^{-1} (*mean and standard deviation*).

La cytosine fait partie des bases pyrimidiques qui jouent un très grand rôle en biologie. Après avoir étudié les deux premières bases de la série, uracile et thymine (2), nous avons poursuivi l'étude avec la cytosine pour laquelle on ne trouve aucune valeur thermodynamique dans la littérature. Dans ce travail, nous rapportons la valeur de l'enthalpie de formation de cette substance à l'état solide. Sa connaissance est indispensable lorsque l'on cherche à calculer les grandeurs énergétiques liées à la structure moléculaire des acides nucléiques qui contiennent tous de la cytosine.

TABLEAU I

	ρ/g.cm^{-3}	$\mathscr{C}_p$/J.K^{-1}.g^{-1}	$-(\partial\mathscr{U}/\partial\mathscr{P})_{\mathscr{T}}$/J.atm^{-1}.g^{-1} (*)
Cytosine	1,509	1,231	(0,013)
Acide benzoïque	1,320	1,209	0,012
Coton	1,5	1,7	0,029

(*) 1 atm = 101,325 kPa; la valeur placée entre parenthèses a été estimée.

Nous avons utilisé le produit « Fluka puriss » sans autre purification.

L'appareillage ainsi que le mode opératoire dont nous nous sommes servi ont été décrits précédemment [(2), (3)].

Toutes les combustions ont été effectuées dans une bombe (Parr, modèle 1004). La mise à feu des pastilles est faite à l'aide de coton dont l'énergie de combustion a été mesurée au laboratoire [$\Delta\mathscr{U}_c^0$ (c, 298,15 K) = −(16,502 ± 0,041) kJ.g^{-1}] (4).

L'équivalent énergétique du calorimètre a été déterminé en utilisant l'acide benzoïque, échantillon 39 *i* du N.B.S., pour lequel $\Delta\mathscr{U}_c^0$ (c, 298,15 K) = −(26,414 ± 0,003) kJ.g^{-1}. Sa valeur moyenne, tirée d'une série de 9 expériences, est (11 599,3 ± 2,5) J.K^{-1} (4).

La détermination des grandeurs énergétiques à l'état standard ainsi que celle des masses des substances utilisées dans le vide nécessitent la connaissance de grandeurs physiques que nous avons déterminées pour la cytosine et empruntées à la littérature pour les autres substances (tableau I).

Nous avons utilisé la table des masses atomiques de 1973 proposée par l'I.U.P.A.C. (5).

TABLEAU II

m (sub)/g	1,818 705	1,526 658	1,568 901	1,581 603	1,574 020
m (coton)/g	0,001 813	0,001 639	0,001 606	0,001 634	0,001 532
m (Pt)/g	3,909 640	3,909 463	3,909 242	3,909 249	3,909 081
n_f (HNO_3) mol	26,78.10^{-4}	23,47.10^{-4}	24,01.10^{-4}	23,90.10^{-4}	24,02.10^{-4}
Θ_i/°C	23,259 72	23,259 87	23,259 68	23,259 75	23,259 33
Θ_f/°C	25,569 28	25,201 87	25,257 75	25,271 87	25,259 20
$\Delta\mathcal{T}$/K	2,310 69	1,941 58	1,995 55	2,010 71	2,000 19
$-\Delta\mathcal{U}$IBP/J	33 861	28 451	29 242	29 464	29 310
$-W_1^+$/J	30	27	27	27	25
W_2^+/J	205	177	182	181	181
$-\Delta\mathcal{U}_c^o$/kJ.mol^{-1}	2 054,17	2 055,64	2 056,04	2 055,12	2 054,22
$-\Delta\mathcal{H}_c^o$/kJ.mol^{-1}	2 052,31	2 053,78	2 054,18	2 053,26	2 052,36
$-\Delta\mathcal{H}_f^o$/kJ.mol^{-1}	236,30	234,83	234,44	235,35	236,25

$^+W_1$ énergie de combustion du coton, W_2 corrections pour passer à l'état standard.

$\Delta\mathcal{U}_c^o$ (c, 298,15 K) = − (2055,04 ± 0,37) kJ.mol^{-1};

$\Delta\mathcal{H}_c^o$ (c, 298,15 K) = − (2053,18 ± 0,37) kJ.mol^{-1}.

$\Delta\mathcal{H}_f^o$ (c, 298,15 K) = − (235,43 ± 0,46) kJ.mol^{-1}.

L'incertitude qui accompagne les valeurs moyennes représente l'écart moyen (σ_m).

La réaction de combustion idéale s'écrit :

$$C_4H_5ON_3(s) + 19/4\,O_2(g) \rightarrow 4\,CO_2(g) + 5/2\,H_2O(l) + 3/2\,N_2(g)$$

Son énergie de combustion $\Delta\mathcal{U}_c^0$ (c, 298,15 K) a été déterminée à partir des valeurs expérimentales, consignées dans le tableau II, en utilisant un programme de calcul pour ordinateur ([2]) basé sur le procédé de Hubbard et coll. ([6]).

Le calcul de l'enthalpie de formation $\Delta\mathcal{H}_f^0$ (c, 298,15 K) nécessite la connaissance des enthalpies de formation de CO_2 (g) et de H_2O (l). Celles-ci, empruntées à la référence ([7]), sont respectivement égales à −(393,51 ± 0,13) kJ.mol^{-1} et −(285,830 ± 0,042) kJ.mol^{-1}.

(*) Séance du 9 mai 1977.

([1]) Adresse actuelle : Département de physique, Université de Téhéran, Iran.

([2]) M. NABAVIAN, R. SABBAH, R. CHASTEL et M. LAFFITTE, *J. Chim. Phys.*, 74, 1977, p. 115.

([3]) N. S. NGAUV, R. SABBAH et M. LAFFITTE, *Thermochim. Acta*, 1977, (sous presse).

([4]) L'incertitude représente σ_m. Les notations sont les mêmes que dans ([2]).

([5]) *Pure and Applied Chem.*, 37, 1974, p. 591.

([6]) W. N. HUBBARD, D. W. SCOTT et G. WADDINGTON, in *Experimental Thermochemistry*, chap. 5, F. D. ROSSINI, éd. Interscience, New York, 1956.

([7]) *J. Chem. Thermodyn.*, 7, 1975, p. 1.

Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochimie du C.N.R.S.,
26, *rue du* 141e *R.I.A.,*
13003 *Marseille.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Réduction électrochimique des sels de chrome* III *en solution dans le diméthylformamide ; utilisation des sels de chrome* II *électrogénérés comme agents réducteurs en chimie organique.* Note (*) de **Paulette Pouillen, Michel Perrin** et **Pierre Martinet**, présentée par M. Georges Champetier.

En solution dans le diméthylformamide les sels de chrome III existent sous les formes complexes $[Cr(DMF)_6]^{3+}$ ou $[Cr(DMF)_5X]^{2+}$ (X = Cl ou Br). En fonction de la nature du complexe on observe des potentiels de réduction différents. Les sels de chrome II électrogénérés permettent de réaliser sélectivement la réduction duplicative de la fluorénone.

In dimethylformamide solutions chromium salts are as $[Cr(DMF)_6]^{3+}$ *or* $[Cr(DMF)_5X]^{2+}$ (X *is* Cl^- *or* Br^-). *The reduction potentials of these complexes are shown to depend on the nature of* X. *In these conditions, mixed electrolysis of chromium* III *complex and fluorenon lead to diol at the potential of reduction of the inorganic salt.*

Les études citées dans la littérature, sur la réduction électrochimique des sels de chrome en milieux aqueux, sont nombreuses [(1), (2), (3)]; elles sont plus rares en milieux organiques [(4), (5)].

Les résultats présentés ici concernent l'électroréduction en sels de chrome II, de sels de chrome III mis en solution dans le diméthylformamide (DMF). L'influence de la nature du solvant sur l'électroréduction de sels de chrome III fera l'objet d'une prochaine publication.

Deux types de sels ont été étudiés :

— des sels hexahydratés : $CrCl_3$, 6 H_2O; $CrBr_3$, 6 H_2O; Cr $(ClO_4)_3$, 6 H_2O;

— le complexe : Cr $(DMF)_6$ $(ClO_4)_3$, préparé au laboratoire selon la méthode proposée par Lo et Swaddle (6).

TABLEAU

Sels mis en solution	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)	$E_{1/2}$ (V)
$CrCl_3$, 6 H_2O	−0,520	−0,110	−0,420
$CrBr_3$, 6 H_2O	−0,190 −0,320	−0,070	(*)
Cr $(ClO_4)_3$, 6 H_2O	−0,560	+0,070	−0,530
Cr $(ClO_4)_3$, 6 DMF	−0,330	−0,075	−0,280

— Vitesse de balayage : voltammétrie, 100 mV.s^{-1}; polarographie, 2,5 mV.s^{-1}; concentration en Cr, 5.10^{-3} M; cathode : voltammétrie, goutte pendante de mercure; électrode de référence, Ag/AgI/I^- dans solution 10^{-1} M en iodure de tétrabutylammonium dans le DMF; électrolyte, solution 2.10^{-1} M de tétrafluoroborate de tétrabutylammonium dans le DMF; E_{pc} et E_{pa}, potentiels des pics de réduction et d'oxydation en voltammétrie cyclique; $E_{1/2}$, potentiel de demi-vague de réduction polarographique.

(*) On note la présence de deux vagues difficilement séparables.

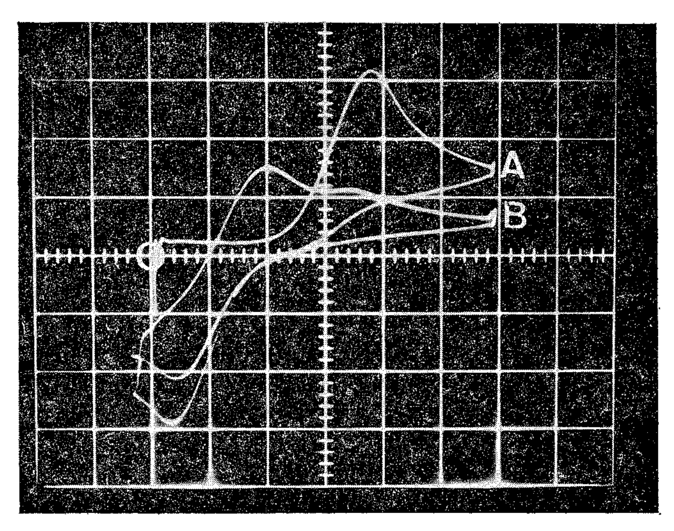
La mise en solution dans le DMF des sels de chrome héxahydratés provoque le remplacement plus ou moins rapide des molécules d'eau par des molécules de solvant. Nous avons suivi cette réaction d'échange par spectrocospie infrarouge et étudié par voie électrochimique les solutions obtenues.

L'échange est immédiat dans le cas des halogénures et conduit à l'ion complexe de formule $[Cr(DMF)_5X]^{2+}$. Ainsi, avec le chlorure, l'ion $[Cr(DMF)_5Cl]^{2+}$, réductible à −0,520 V (*voir* tableau), est formé. Dans le cas du bromure, l'ion $[Cr(DMF)_5Br]^{2+}$,

réductible à $-0{,}190$ V est également formé mais un épaulement à $-0{,}320$ V sur le voltammogramme témoigne de la présence simultanée de l'ion $[Cr(DMF)_6]^{3+}$. Celui-ci résulte de l'équilibre à l'électrode

$$[Cr(DMF)_5Br]^{2+} + DMF \rightleftarrows [Cr(DMF)_6]^{3+} + Br^- .$$

La réaction d'échange avec le solvant est beaucoup plus lente pour le perchlorate de chrome III hexahydraté. L'anion perchlorate ne formant pas de complexe de sphère interne, la réaction d'échange conduit à l'ion $[Cr(DMF)_6]^{3+}$. Ce dernier est réductible à $-0{,}330$ V alors que l'ion hexahydraté se réduit à $-0{,}560$ V.



Courbe $i = f(V)$ de l'ion $[Cr(DMF)_6]^{3+}$; vitesse de balayage, 10 $V.s^{-1}$; concentration, 5.10^{-3} M $Cr(DMF)_6(ClO_4)_3$; solution, 0,2 M TBAB dans DMF; électrode, goutte de mercure pendante; électrode de référence, Ag/AgI/I^- 0,1 M TBAI. Courbe A, 1er cycle du balayage en tension; courbe B, *n*-ième cycle du balayage en tension; O, origine; abscisses, 125 mV par division; ordonnées, 4 μA par division.

La réaction d'échange :

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + 6\,DMF \rightarrow [Cr(DMF)_6]^{3+} + 6\,H_2O.$$

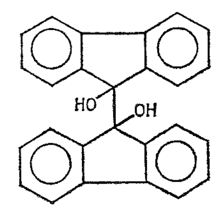
peut être suivie par voltammétrie; il faut environ cinquante heures pour observer une réaction quasi totale avec une concentration de 5.10^{-3} M en Cr_{III}. Cette réaction est catalysée par la présence de sel de chrome II.

L'électroréduction des sels de chrome III en sels de chrome II en milieu DMF a été effectuée par polarographie et par voltammétrie cyclique sur goutte pendante de mercure. Le tableau rassemble les résultats obtenus. Les mesures ont été réalisées dès la mise en solution des sels.

La cinétique de réduction de l'ion $[Cr(DMF)_6Cl]^{2+}$ est plus rapide sur électrode à goutte pendante de mercure que sur électrode de carbone. Les constantes de vitesse standard (k_s) sont respectivement : $7{,}4.10^{-5}$ et $4{,}8.10^{-6}$ $cm.s^{-1}$.

Dans les solutions anhydres de perchlorate de chrome $Cr(DMF)_6(ClO_4)_3$ ([6]) dans le DMF, la réaction d'insertion d'un ion X^- dans la sphère interne du chrome III s'est avérée lente. Par contre, dans ces conditions la réoxydation du chrome II en chrome III conduit, en autres, en présence d'ion X^-, à l'ion $[Cr(DMF)_5X]^{2+}$ (*b*). Ainsi l'ion $[Cr(DMF)_6]^{3+}$ (*a*) en solution dans le DMF en présence de bromure de tétrabutylammonium comme électrolyte indifférent conduit à un voltamogramme (*fig.*, courbe A) qui présente, au premier balayage en tension, un pic de réduction identique à celui observé en présence de tétrafluoroborate de tétrabutylammonium. Des balayages successifs effectués sur la même goutte de mercure laissent apparaître à partir du deuxième balayage (*fig.*, courbe B) le pic de réduction de l'ion (*b*), issu de la réoxydation du chrome II en chrome III.

Cette étude a été réalisée en vue d'utiliser les ions chromeux électrogénérés, comme réducteurs en chimie organique. Les sels chromeux permettent en effet de réaliser des réductions sélectives ([7]). L'électroréduction des sels chromiques en présence de fluorénone permet de réaliser sa réduction duplicative en diol (*c*).



Le diol (*c*) a été caractérisé par comparaison de son spectre de RMN avec ceux des produits de réduction par voies chimique et électrochimique directe [spectre RMN de (*c*), protons des noyaux aromatiques : signal complexe entre 7,1 et $7,7.10^{-6}$; protons des groupements hydroxylés : signal à $2,75.10^{-6}$].

Des réductions de substrats organiques par l'ion chromeux électrogénéré sont en cours d'étude au laboratoire.

(*) Séance du 9 mai 1977.

([1]) M. Zielinska Ignaciuk et Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.*, 80, 1974, p. 41.
([2]) R. E. Hamm et C. M. Shull, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1240.
([3]) W. Kemula et E. Rakowska, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, IX, n° 10, 1961, p. 657.
([4]) M. Michimayr et G. Gutmann, *Inorg. Chem. Acta*, 1, n° 3, 1967, p. 471.
([5]) G. H. Brown et H. Hsiung, *J. Electrochem. Soc.*, 58, 1960, p. 57.
([6]) S. T. D. Lo et T. W. Swaddle, *Inorg. Chem.*, 14, n° 8, 1975, p. 1878.
([7]) J. R. Hanson, *Synthesis*, 1, 1974, p. 1.

Laboratoire Électrochimie organique,
U.E.R. Sciences Clermont-Ferrand,
E.R.A. C.N.R.S. n° 548,
R.C.P. 422,
B.P. n° 45,
63170 *Aubière.*

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE. – *Influence de l'adsorption chimique du soufre sur les processus cathodiques du nickel en milieu acide* (1). Note (*) de **Philippe Marcus** et **Jacques Oudar**, présentée par M. Paul Laffitte.

La présence de soufre adsorbé, contrôlée par l'utilisation du radiotraceur ^{35}S, provoque un accroissement de la surtension de l'hydrogène sur le nickel. Le soufre joue le rôle d'inhibiteur de recombinaison de l'hydrogène. Sur le nickel (100) la couche d'adsorption reste stable jusqu'à un potentiel de −0,6 V, alors que dans les mêmes conditions, une quantité appréciable de soufre se désorbe sur les faces (110) et (111).

The overpotential of the hydrogen evolution reaction on nickel is increased in the presence of adsorbed sulphur on the surface. The adsorbed sulphur behaves as an hydrogen recombination poison. On (100) *faces the adsorbed sulphur layer is not reduced by cathodic polarization at* −0,6 V/SHE *while under the same conditions, on* (110) *and* (111) *faces, the adsorbed layer is partially reduced by cathodic polarization. The extent of sulphur coverage is controlled by using* ^{35}S *radiotracer.*

Des travaux antérieurs réalisés dans ce laboratoire ont montré que l'adsorption du soufre sur divers métaux Ag, Au, Cu, modifie de façon très nette leur comportement en solution aqueuse en particulier leur vitesse de passage en solution [(2), (3), (4)]. Il a été également constaté que la présence de soufre adsorbé sur le nickel retarde considérablement la formation en milieu acide de la couche passive (5). Il nous a paru intéressant de voir si ce même élément adsorbé sur le nickel pouvait également influencer les processus cathodiques qui donnent lieu en milieu acide au dégagement de l'hydrogène. L'objet de cette Note est de résumer l'ensemble des résultats ainsi obtenus sur monocristaux de nickel en faisant systématiquement la comparaison entre deux types d'électrodes de même orientation cristalline, l'une non recouverte, l'autre entièrement recouverte par une couche complète de soufre adsorbé. Cette comparaison porte essentiellement sur des courbes intensité-potentiel. La réaction de dégagement d'hydrogène sur le nickel a été étudiée par de nombreux auteurs [(6), (7), (8)]. L'interprétation des pentes des droites de Tafel et des coefficients de séparation hydrogène-tritium (6) a conduit à envisager pour le nickel en milieu acide un mécanisme de décharge et adsorption d'hydrogène suivi d'une recombinaison de type électrochimique, étape lente du phénomène. Selon certains auteurs, des éléments comme le soufre, pourraient jouer le rôle d'inhibiteur de cette dernière étape, mais aucune étude systématique n'a été entreprise sur des électrodes présentant des états d'adsorption contrôlés.

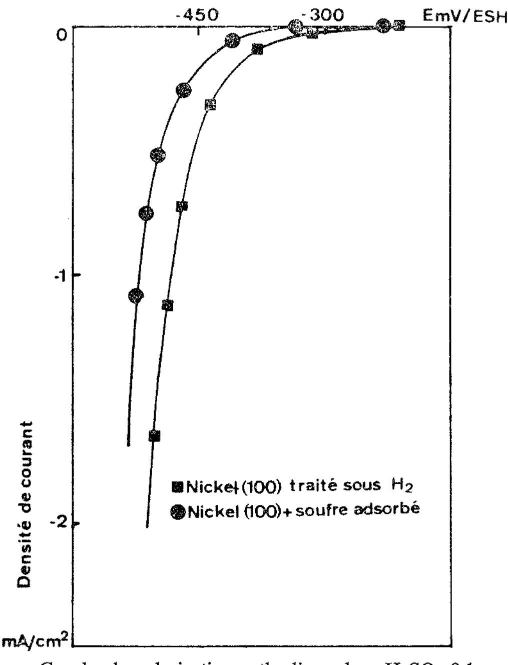
Nous avons utilisé des électrodes de nickel monocristallin et de pureté 99,999 %, d'orientation cristallographique à ± 1° de l'orientation désirée.

Après polissage électrochimique, les échantillons étaient soumis à un traitement de 2 h à 700°C sous hydrogène purifié par passage à travers une cellule au palladium. Sur certains échantillons une couche de soufre adsorbé était réalisée par traitement dans un mélange hydrogène-hydrogène sulfuré dans les conditions suivantes :

$$\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} = 2.10^{-4}, \qquad T = 520°C.$$

Selon Perdereau et Oudar (9) de telles conditions permettent d'obtenir une couche d'adsorption quasi complète que l'on peut conserver par trempe rapide sous vide. L'utilisation du radio-isotope ^{35}S permettait de contrôler la réalisation de cette couche

d'adsorption et de suivre ultérieurement son éventuelle désorption après traitement électrochimique. La cellule électrolytique était placée dans une boîte à gants soumise à une circulation permanente d'argon U. Un sas permettait le transfert des échantillons de l'appareil de traitement en phase gazeuse à la cellule électrolytique en évitant tout contact avec l'air atmosphérique de façon à minimiser au maximum la contamination par l'oxygène. L'électrolyte était une solution d'acide sulfurique 0,1 N, désaérée par barbotage d'argon U



Courbe de polarisation cathodique dans H_2SO_4 0,1 N.

et maintenue à une température constante égale à 25°C. Les potentiels étaient mesurés par rapport à une électrode au sulfate. Les valeurs sont indiquées par rapport à l'électrode standard à hydrogène (E.S.H.). La vitesse de balayage était de 1 V/h.

La figure représente les courbes cathodiques obtenues sur le nickel (100). Ces courbes représentent la moyenne de plusieurs expériences. Compte tenu de la reproductibilité de ces expériences, la précision sur les courants d'échange est estimée à ± 1 p. cent. Lorsque l'électrode est recouverte de soufre, nous constatons un déplacement de la courbe vers les potentiels plus cathodiques, ce qui indique une augmentation de la surtension de l'hydrogène sur le nickel. Des mesures de la radioactivité de la surface après expérience ont montré que le dégagement de l'hydrogène ne provoquait aucune désorption appréciable de soufre sur cette face.

TABLEAU

	b (mV)	$-\log i_0$ (i_0 A/cm²)
Ni (100) traité sous H_2	105	5,5
Ni (100) + soufre adsorbé	105	5,8

Les valeurs des pentes des droites de Tafel et des courants d'échange sont portées dans le tableau.

On peut envisager deux étapes dans le dégagement de l'hydrogène ([10]) :

1° décharge rapide du proton;

2° recombinaison et désorption de type électrochimique, étape régissant la cinétique de la réaction.

Ce schéma réactionnel peut être représenté de la façon suivante :

$$H_3O^+ + \bar{e}(M) \rightleftarrows M-H_{ads} + H_2O,$$

$$H_3O^+ + M-H_{ads} + \bar{e}(M) \rightarrow M + H_2O + H_2,$$

H_3O^+ représente le proton solvaté; $\bar{e}$ (M) représente un électron provenant du métal; $M-H_{ads}$ représente l'hydrogène adsorbé sur la surface de l'électrode.

La valeur obtenue pour b dans cette étude est très voisine de la valeur théorique $b = 0{,}118$ déduite du mécanisme précédent. Elle est en outre indépendante de la présence ou non de soufre sur la surface. On peut en conclure qu'un tel mécanisme se trouve vérifié et qu'il reste valable en présence de soufre adsorbé.

L'influence inhibitrice du soufre sur la cinétique de dégagement de l'hydrogène est très nettement mise en évidence par le décalage des courbes de la figure et par la valeur plus faible obtenue pour le courant d'échange i_0. Elle se fait vraisemblablement sentir sur la deuxième étape de la réaction considérée comme l'étape la plus lente.

En l'absence de données plus précises concernant les mécanismes élémentaires associés à cette étape l'une des hypothèses qui nous paraît plausible est d'admettre que la présence de soufre adsorbé renforce l'énergie de liaison métal-hydrogène. Un effet de ce type a été clairement mis en évidence dans le cas de l'adsorption en phase gazeuse de l'hydrogène sur du nickel préalablement recouvert d'oxygène adsorbé où une augmentation de l'énergie de la liaison M–H de l'ordre de 1,5 kcal a été mesurée par rapport à la valeur obtenue sur une surface propre ([11]). On sait que l'oxygène et le soufre ont des comportements assez voisins en ce qui concerne leur adsorption sur les métaux de transition. Un accroissement de la liaison métal-hydrogène s'accompagne généralement d'une diminution du courant d'échange, comme l'ont montré toute une série d'études sur les métaux de transition. D'après la corrélation établie théoriquement entre le courant d'échange et l'énergie de la liaison M-H ([12]) la variation observée dans nos expériences sur le courant d'échange correspondrait à une augmentation de l'ordre de 1 kcal dans la liaison métal-hydrogène. On constate que cette valeur est du même ordre de grandeur que celle mentionnée plus haut.

Remarquons également que la présence de soufre adsorbé peut diminuer le nombre de sites de surface disponibles pour l'hydrogène et contribuer ainsi au ralentissement de la recombinaison de cet élément.

Des expériences analogues ont été réalisées sur le nickel (110) et (111).

Sur ces deux faces, il a été observé, contrairement à ce qui se passe sur la face (100), que la couche d'adsorption se désorbe partiellement lorsque l'on polarise cathodiquement l'électrode. En conséquence, un mécanisme analogue à celui proposé pour l'électrode d'orientation (100) n'est plus applicable.

En conclusion, cette étude a permis de mettre en évidence de façon très nette sur la face (100) du nickel le ralentissement par le soufre adsorbé de la recombinaison de l'hydrogène. Un tel ralentissement peut avoir des conséquences importantes. Il peut en particulier favoriser la pénétration de l'hydrogène dans le réseau du métal comme ceci a été suggéré par différents auteurs [(13), (14)].

(*) Séance du 9 mai 1977.

(1) Ce travail a été réalisé avec le support financier de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique.

(2) R. Rousseau et N. Barbouth, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 357.
(3) M. Kostelitz et N. Barbouth, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1619.
(4) N. Barbouth, J. Pagetti et J. Oudar, *Electrochim. Act.*, 17, 1972, p. 2105.
(5) P. Marcus, N. Barbouth et J. Oudar, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1183.
(6) J. O'M. Bockris et S. Srinivasan, *Electrochim. Act.*, 9, 1964, p. 31.
(7) A. K. M. Shamsul Huq et A. R. Rosenberg, *J. Electrochem. Soc.*, III, 3, 1964, p. 270.
(8) S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, 39, 1972, p. 163 (article de synthèse).
(9) M. Perdereau et J. Oudar, *Surf. Sc.*, 20, 1970, p. 80.
(10) J. O'M. Bockris et A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, 2, Plenum Rosetta Edition, 1970.
(11) G. Wedler et F. J. Brocker, *Z. Physik Chem. Neue Folge*, 75, 1971, p. 299.
(12) R. Parsons, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1958, p. 1053.
(13) B. J. Berkowitz, J. J. Burton, C. R. Helms et R. S. Polizzotti, *Scripta Met.*, 10, 1976, p. 871.
(14) R. M. Latanision et H. Opperhauser, *Jr. Mét. Trans.*, 6, 1975. p. 233.

Laboratoire de Physicochimie des Surfaces,
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE DES SOLIDES. — *Étude radiocristallographique des phases* $NaCd_4(XO_4)_3$ (X = P, V). Note (*) de **Roger Olazcuaga, Marcus Vlasse** et **Gilles Le Flem**, présentée par M. Henri Moureu.

Dans les systèmes $CdO\text{-}Na_2O\text{-}X_2O_5$ (X=P, V) deux nouvelles phases ont été mises en évidence : $NaCd_4(PO_4)_3$ et $NaCd_4(VO_4)_3$. Une étude sur monocristal montre que leur structure diffère, le vanadate appartenant au type olivine et correspondant à la formule lacunaire □ 1/3 Na 1/3 Cd 4/3 VO_4.

Two new phases have been obtained in the $CdO\text{-}Na_2O\text{-}X_2O_5$ (X = P, V) *systems:* $NaCd_4(PO_4)_3$ *and* $NaCd_4(VO_4)_3$. *A preliminary* X-*ray diffraction single crystal study indicates that both structures are different. The vanadate seems to have an olivine structure with the formula* □ 1/3 Na 1/3 Cd 4/3 VO_4.

Les travaux relatifs aux électrolytes solides ont permis de dégager quelques critères de mobilité ionique. L'un d'eux fait appel à l'existence d'un réseau fortement covalent comportant des tunnels tridimensionnels permettant à des ions faiblement chargés comme

TABLEAU I

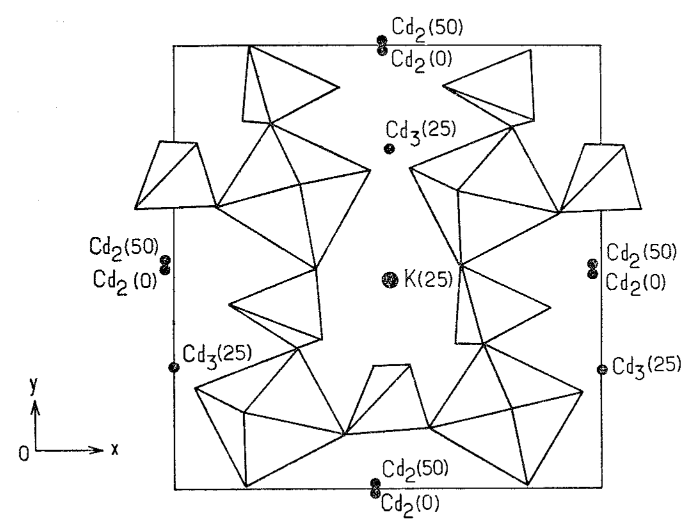
I/I_0	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	h k l
5	8,32	8,34	0 1 1
40	7,52	7,53	0 2 0
12	5,51	5,52	1 0 1
6	4,99	5,01	0 0 2
3	4,17	4,17	0 2 2
74	4,00	3,99	1 0 2
4	3,85	3,86	1 1 2
60	3,77	3,77	0 4 0
6	3,30	3,31	2 0 0
49	3,22	3,23	2 1 0
43	3,12	3,12	1 3 2
4	3,01	3,01	0 4 2
23	2,98	2,98	1 0 3
29	2,92	2,92	1 1 3
6	2,88	2,89	0 5 1
29	2,78	2,78	0 3 3
100	2,75	2,76 2,76	2 3 0 2 0 2
55	2,73	2,74 2,72	1 4 2 2 1 2
48	2,56	2,56	1 3 3
22	2,52	2,51	0 6 0
10	2,504	2,504	0 0 4
13	2,485	2,487	2 4 0

I/I_0	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	h k l
10	2,420	2,420	2 3 2
2	2,408	2,406	1 5 2
8	2,352	2,351	2 0 3
9	2,342	2,342	1 0 4
11	2,244	2,245 2,244	0 6 2 2 2 3
3	2,225	2,227	2 4 2
21	2,128	2,129	2 3 3
1	2,103	2,107	0 7 1
1	2,072	2,072	3 2 1
1	2,038	2,036	2 5 2
31	1,996	1,997 1,994	2 0 4 2 4 3
22	1,986	1,986	0 1 5
11	1,931	1,930	2 2 4
34	1,874	1,874	3 3 2
16	1,842	1,841	3 0 3
15	1,806	1,809 1,805	0 7 3 2 7 0
6	1,782	1,783	1 8 1
12	1,754	1,753	3 5 1
38	1,726	1,729	3 3 3
5	1,708	1,709	1 4 5
7	1,657	1,656	3 0 4

les alcalins de se déplacer aisément. J. B. Goodenough, H. Y. P. Hong et J. A. Kafalas ont montré par exemple que $NaZr_2(PO_4)_3$, qui répond à de telles exigences avait une conductivité comparable à celle de l'alumine β ([1]).

Dans un travail récent nous avons montré que la phase $KCd_4(VO_4)_3$ comportait des caractères structuraux assez semblables à ceux du phosphate $NaZr_2(PO_4)_3$ ([2]). Sa structure peut en effet être décrite comme constituée d'un réseau covalent tridimensionnel

$[Cd_2(VO_4)_3]^{5-}$ donnant naissance à de larges tunnels dans lesquels s'insèrent les atomes de potassium et de cadmium supplémentaires (*fig.*). Cette observation nous a conduits à entreprendre par analogie l'étude des phases $NaCd_4(XO_4)_3$ (X = P, V) qui contiennent des ions Na^+ plus petits que K^+ et dans lesquelles le remplacement du vanadium par le phosphore permet d'accroître la covalence du réseau. Nous en donnons ici les premiers résultats.



Projection partielle de $KCd_4(VO_4)_3$ sur le plan (001)
(les cotes ont été multipliées par 100).

Phase $NaCd_4(PO_4)_3$. — $NaCd_4(PO_4)_3$ est obtenu à partir d'un mélange de carbonate de sodium, de carbonate de cadmium et de phosphate diammonique en proportions stœchiométriques

$$Na_2CO_3+8\,CdCO_3+6(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow 2\,NaCd_4(PO_4)_3+9\,CO_2\nearrow+12\,NH_3\nearrow+9\,H_2O.$$

La réaction est terminée après calcination de 15 h à 500°C et de 48 h à 700°C.

Une autre méthode de préparation consiste à faire réagir le métaphosphate de sodium sur un mélange d'oxyde de cadmium et d'anhydride phosphorique en tube scellé d'or après manipulation en boîte ultra-sèche. Deux chauffes de 15 h à 450°C et de 48 h à 650°C assurent une réaction complète

$$NaPO_3+4\,CdO+P_2O_5 \rightarrow NaCd_4(PO_4)_3.$$

Le produit obtenu est blanc et non hygroscopique.

Des monocristaux ont été obtenus en portant 5 g de phosphate dans un creuset de platine, 2 h à 1 100°C et en refroidissant le bain jusqu'à 500°C à la vitesse de 10°C/h.

L'analyse radiocristallographique à l'aide d'une chambre de Weissenberg et d'un goniomètre de précession montre que $NaCd_4(PO_4)_3$ possède la symétrie orthorhombique avec les paramètres :

(*a*) = 6,67 ± 0,02 Å; (*b*) = 15,10 ± 0,03 Å; (*c*) = 10,04 ± 0,02 Å.

Les règles d'existence des taches observées $h\,k\,0 : h = 2\,n$ et $0\,k\,l : k+l = 2\,n$ sont compatibles avec les groupes spatiaux $P\,n\,2_1\,a$ ou $P\,n\,m\,a$ (tableau I). La masse volumique mesurée ($\rho_{mes} = 4{,}92 \pm 0{,}05$ g/cm^3) est en bon accord avec la masse volumique calculée ($\rho_{calc} = 4{,}97$ g/cm^3), elle implique 4 motifs par maille.

TABLEAU II

I/I_0	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	$h\,k\,l$
14	4,91	4,91	2 0 0
26	4,71	4,70	1 0 1
13	3,91	3,91	1 1 1
72	2,86	2,86	2 2 0
49	2,82	2,82	1 2 1
62	2,79	2,79	3 0 1
100	2,68	2,68	0 0 2
5	2,59	{ 2,60 2,59	{ 3 1 1 1 0 2
4	2,525	2,524	2 2 1
2	2,350	2,352	2 0 2
2	2,232	2,232	4 0 1
12	2,187	2,188	3 2 1
11	2,014	2,014	4 2 0
27	1,955	1,955	2 2 2
2	1,845	1,844	5 0 1
7	1,810	1,810	4 0 2
10	1,758	1,758	1 0 3
2	1,647	1,649	1 4 1
8	1,637	1,636	6 0 0
22	1,610	1,610	4 2 2
21	1,572	1,572	1 2 3
10	1,488	1,489	3 4 1
5	1,471	1,471	0 4 2
3	1,397	1,397	6 0 2
6	1,371	1,370	6 1 2
17	1,358	1,357	7 0 1
5	1,321	1,321	5 0 3

PHASE $NaCd_4(VO_4)_3$. — Le vanadate $NaCd_4(VO_4)_3$ est obtenu par action du carbonate de sodium sur un mélange de carbonate de cadmium et d'anhydride vanadique suivant la réaction

$$Na_2CO_3 + 8\,CdCO_3 + 3\,V_2O_5 \rightarrow 2\,NaCd_4(VO_4)_3 + 9\,CO_2\nearrow.$$

Un premier traitement de 15 h à 500°C est nécessaire pour éviter la fusion de V_2O_5. La réaction est terminée après calcination de 48 h à 800°C.

Comme le phosphate, le vanadate peut être préparé également en tube scellé d'or à partir d'un mélange en proportions stœchiométriques de $NaVO_3$, CdO et V_2O_5.

$NaCd_4(VO_4)_3$ se présente sous forme d'une poudre beige non hygroscopique.

Des monocristaux ont pu être préparés en portant 5 g de vanadate à 900°C pendant 2 h et en faisant subir au liquide obtenu un refroidissement lent de 10°C/h jusqu'à 500°C.

$NaCd_4(VO_4)_3$ cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres :

(*a*) = 9,82 ± 0,03 Å; (*b*) = 7,04 ± 0,02 Å; (*c*) = 5,36 ± 0,02 Å.

Les règles d'existence correspondant aux taches observées $h\,k\,0 : h = 2\,n$ et $0\,k\,l : k+l = 2\,n$ impliquent les groupes d'espace P *n m a* ou P *n* 2_1 *a* (tableau II). La masse volumique mesurée sur plusieurs échantillons ($\rho_{mes} = 4{,}80 \pm 0{,}05$ g/cm³) ne peut s'expliquer qu'en admettant l'existence de 4 motifs Na 1/3 Cd 4/3 VO_4 par maille ($\rho_{calc} = 4{,}84$ g/cm³). On peut alors observer que les paramètres obtenus sont du même ordre de grandeur que ceux rencontrés pour les structures olivine ou K_2SO_4 β qui toutes deux comportent le même groupe spatial.

Conformément à ce que nous avons montré antérieurement pour des composés homologues, la position des éléments de symétrie par rapport aux axes de référence, telle qu'elle se déduit des extinctions systématiques, implique en fait la structure olivine [3]. Dans ces conditions la maille est lacunaire et on peut la formuler □ 1/3 Na 1/3 Cd 4/3(VO_4).

Les structures de $NaCd_4(PO_4)_3$ et de $NaCd_4(VO_4)_3$ apparaissent donc différentes à la vue de ces premiers résultats. Des mesures de conductivité ionique sont en cours sur chacune des deux phases.

(*) Séance du 9 mai 1977.

(1) J. B. Goodenough, H. Y. P. Hong et J. A. Kafalas, *Mat. Res. Bull.*, 11, 1976, p. 203.
(2) E. Holt, S. Drai, R. Olazcuaga et M. Vlasse, *Acta Cryst.*, 33, n° 1, 1977, p. 95.
(3) A. Daoudi, G. Demazeau et G. Le Flem, *Rev. Chim. min.*, 11, 1974, p. 327.

Laboratoire de Chimie du Solide
du C.N.R.S.,
Université de Bordeaux-I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence Cedex.*

CHIMIE THÉORIQUE. – *Spectres d'absorption électronique de composés dérivés du dicyclopentadiényle dichlorotitane.* Note (*) de **Thérèse Marey, Denise Simon-Leclerc, Jean Arriau** et **Jack Besançon**, présentée par M. Georges Champetier.

Les spectres d'absorption électronique de Cp_2TiCl_2 et de composés qui en dérivent formellement ont été étudiés dans la région 650-200 nm. Une interprétation théorique des spectres expérimentaux est proposée à partir d'une méthode CNDO.

The electronic absorption spectra of Cp_2TiCl_2 *and some formally derived compounds over the range* 650-200 nm *are presented. A theoretical interpretation of the experimental spectra is offered in light of* C N D O *calculations.*

L'interprétation expérimentale du spectre d'absorption électronique de Cp_2TiCl_2 a fait l'objet de publications récentes [(1), (2), (3)]. Nous étudions ici 26 composés dérivés de Cp_2TiCl_2 et proposons une interprétation de leurs spectres d'absorption dans l'ultraviolet, basée sur la comparaison des différents domaines d'absorption mis en évidence et sur les résultats théoriques déduits d'un calcul CNDO/2.

On sait que la méthode CNDO/2 n'est pas adaptée à une interprétation quantitative du spectre électronique (4). Il nous a paru toutefois intéressant de comparer ici les résultats qualitatifs (nombre de bandes, découpage en régions spectrales, forces d'oscillateur, nature des transitions) fournis par le calcul aux données expérimentales.

Les transitions électroniques $E_{i \to j}$ ont été évaluées à partir de jeux d'orbitales moléculaires calculés par la technique CNDO/2 étendue aux éléments de la quatrième période dans la paramétrisation particulière que nous avons proposée pour l'atome de titane (5) :

$$E_{i-j} = (\varepsilon_j - \varepsilon_i) - (J_{ij} - K_{ij}) \pm K_{ij},$$

$$J_{ij} = \sum_k \sum_l \langle ij \mid kl \rangle R_{1kl},$$

$$K_{ij} = \sum_k \sum_l \langle ij \mid lk \rangle R_{1kl}.$$

Les spectres électroniques des différents composés ont été enregistrés en solution dans le *n*-heptane et le dioxanne.

composé I — composé II — composé III

R, Cl, Ti, Cl, R' — Cl, Ti, OArX — OArX, Ti, OArY

Composés I : – 1 : R = R' = H; 2 : R = H, R' = $CH(CH_3)_2$; 3 : R = H, R' = $C(CH_3)_3$; 4 : R = R' = $CH(CH_3)_2$.

Composés II : – 1, 2 et 3 : X = CH_3, Cl et C_6H_5-2; 4 : X = $CH_3-2, 6$; 5 : X = $CH_3-2, 4, 6$.

Composés III : -11 : X = Y = CH_3-2; 22 : X = Y = $Cl-2$; 33 : X = Y = C_6H_5-2; 55 : X = Y = $CH(CH_3)_2-2$, CH_3-5; 66 : X = Y = $CH_3-2, 4, 6$; 23, 24, 25, 26 : X = $Cl-2$, Y = C_6H_5-2; $CH_3-2, 6$; [$CH(CH_3)_2-2$, CH_3-5] et $CH_3-2, 4, 6$; 34, 35 et 36 : X = C_6H_5-2; Y = $CH_3-2, 6$; [$CH(CH_3)_2-2$, CH_3-5] et $CH_3-2, 4, 6$; 45 : X = $CH_3-2, 6$ et Y = [$CH(CH_3)_2-2$, CH_3-5]; 56 : X = [$CH(CH_3)_2-2$, CH_3-5] et Y = $CH_3-2, 4, 6$.

TABLEAU I

Composés	Bande I λ max (nm)	Bande II λ max (nm)	Bande III λ max (nm)	Bande IV λ max (nm)
Cp_2TiCl_2	515	386	305	256
I	515-540	390-400	300	255-265
II	490-510	330-340	300	250
III	440-455	330-350	310-300	250-255

Tous ces composés ont été préparés au laboratoire [(6), (7), (8)]. Le tableau I regroupe les résultats expérimentaux obtenus pour ces différents composés. Pour tous ceux-ci, les spectres expérimentaux obtenus se décomposent en quatre domaines d'absorption bien déterminés. Les valeurs reportées dans le tableau I correspondent à la position moyenne des différentes régions spectrales pour chacune des séries I, II et III obtenues respectivement à partir des complexes I_1 à I_4, II_1 à II_5 et III_{11} à III_{66}. L'étude théorique a été réalisée sur des modèles de moindre encombrement soit $Cp_2TiCl(OH)$ pour les composés II, $Cp_2Ti(OH)_2$ pour les composés III.

TABLEAU II

Composés	Région spectrale	E (eV)	Force de l'oscillateur	Origine des transitions
Cp_2TiCl_2	I	5,31	0,023	Cp → Ti
	II	5,64	0,060	Cl → Ti
	III	6,52	0,102	Cp → Ti
	IV	7,49	0,324	Cp → Ti
		7,53	0,296	Cl → Ti
$Cp_2TiCl(OH)$	I	4,69	0,101	Cp → Ti
	II	5,42	0,050	Cp → Ti
	III	6,16	0,026	Cp → Ti; Cl → Ti
	IV	6,88	0,218	Cl → Ti; Cp → Ti
$Cp_2Ti(OH)_2$	I	5,50	0,037	Cp → Ti
	II	6,24	0,058	Cp → Ti
	III	6,85	0,093	Cp → Ti
	IV	7,21	0 079	Cp → Ti

Dans tous les spectres, la bande III se traduit par un épaulement plus ou moins important.

Les résultats théoriques obtenus sont regroupés dans le tableau II. Pour chaque région spectrale, nous avons reporté la transition calculée la plus intense représentative du domaine énergétique considéré.

La comparaison des tableaux I et II montre que pour Cp_2TiCl_2 le spectre d'absorption électronique comprend quatre régions distinctes correspondant toutes à un transfert de charges coordinat → métal. L'introduction d'un substituant sur le noyau cyclopenta-

diényle (composés I) ou la substitution de l'un ou des deux atomes de chlore par un reste phénolique (composés II ou III) ne modifie pas le découpage du spectre et l'on retrouve les quatre régions déjà décrites dans le spectre expérimental et théorique de Cp_2TiCl_2. Dans le cas des composés II et III, on observe par ailleurs deux bandes caractéristiques de la présence du noyau aromatique (280 et 230 nm). Du point de vue qualitatif, la cohérence entre les résultats théoriques et les spectres expérimentaux apparaît très satisfaisante.

(*) Séance du 9 mai 1977.

(1) J. C. W. Chien, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 2477.
(2) G. Condorelli, I. Fragala, A. Centineo et E. Tondello, *J. Organometal. Chem.*, 87, 1975, p. 311.
(3) P. Habitz et W. E. Schwarz, *Ber. Buns. Ges.*, 76, (10), 1972, p. 1070.
(4) J. Del Bene et H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, p. 1807.
(5) G. Le Tetour, J. Arriau, M. Chaillet et T. Marey, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 507.
(6) C. Moise et J. C. Leblanc (à paraître).
(7) J. Besan.on, F. Huq et M. Colette, *J. Organometal. Chem.*, 96, 1975, p. 63.
(8) M. F. Sullivan et W. F. Little, *J. Organometal. Chem.*, 8, 1967, p. 277.

Larobatoire de Chimie structurale,
Faculté des Sciences, I.U.R.S.,
avenue Philippon,
64016 *Pau*

et

Laboratoire de Polarographie organique
associé au C.N.R.S.,
6, *boulevard Gabriel,*
21000 *Dijon.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'échange césium/calcium et lithium/calcium sur des films de docosylsulfate de sodium étalés à l'interface liquide-air* (1). Note (*) de **Yolande Hendrikx** et **Daniel Mari**, présentée par M. Georges Champetier.

En première approximation le coefficient de sélectivité NK_{Cs}^{Ca} est indépendant de la densité superficielle du docosylsulfate de sodium et de la concentration des ions Ca^{2+} en solution tel que le coefficient de sélectivité NK_{Na}^{Ca}. Il apparaît que le mécanisme d'échange lithium/calcium est différent. La sélectivité des ions Ca^{2+} en présence des cations monovalents étudiés croît selon la séquence $Li^+ > Na^+ > Cs^+$,

The selectivity coefficient NK_{Cs}^{Ca}, *when the first approximation method is applied, like the* NK_{Na}^{Ca} *selectivity coefficient, does not depend either on the surface density of sodium docosylsulfate or the calcium ions concentration in the solution. It seems that the mechanism of lithium/calcium exchange is different however. The selectivity of* Ca^{2+} *ions in the presence of monovalent cations, studied in this paper, increases as follows:* $Li^+ > Na^+ > Cs$.

Les conditions expérimentales de mesure de l'adsorption du calcium par des films de docosylsulfate de sodium, $C_{22}SO_4Na$, en présence de césium ou de lithium, sont les mêmes que celles utilisées précédemment pour l'étude de l'échange sodium/calcium (2).

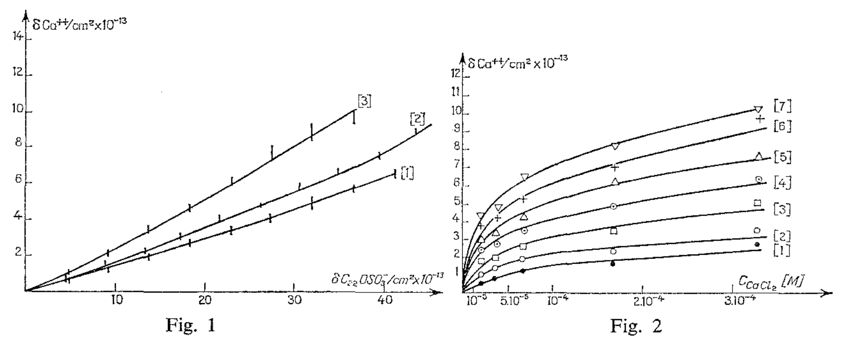


Fig. 1　　Fig. 2

Fig. 1. — Variation de la densité superficielle des ions Ca^{2+} en fonction de la densité superficielle du $C_{22}OSO_3^-$. [1] Solution tampon [CsH_2PO_4, CsOH]; pH 7,5; [Ca^{2+}] $3,3.10^{-5}$ M; [Cs^+] $6,6.10^{-3}$ M; [2] Solution tampon [NaH_2PO_4, NaOH]; pH 7,5; [Ca^{2+}] $3,3.10^{-5}$ M; [Na^+] $6,6.10^{-3}$ M; [3] Solution tampon [LiH_2PO_4, LiOH] : pH 7,5; [Ca^{2+}] $3,3.10^{-5}$ M; [Li^+] $6,6.10^{-3}$ M.

Fig. 2. — Variation de la densité superficielles des ions Ca^{2+} en fonction de la concentration de $CaCl_2$ en solution pour différentes densités superficielles de $C_{22}OSO_3^-$; solution tampon (CsH_2PO_4, CsOH : pH 7,5; [Cs^+] $6,6.10^{-3}$ M.

[1] ●, $\delta C_{22}OSO_3^- = 4,57.10^{13}$ mol/cm²; [2] ○, $\delta C_{22}OSO_3^- = 9,15.10^{13}$ mol/cm²;
[3] □, $\delta C_{22}OSO_3^- = 13,72.10^{13}$ mol/cm²; [4] ⊙, $\delta C_{22}OSO_3^- = 18,30.10^{13}$ mol/cm²;
[5] △, $\delta C_{22}OSO_3^- = 21,87.10^{13}$ mol/cm²; [6] +, $\delta C_{22}OSO_3^- = 27,44.10^{13}$ mol/cm²;
[7] ▽, $\delta C_{22}OSO_3^- = 32,02.10^{13}$ mol/cm².

Dans les deux cas on fait varier la concentration du calcium libre entre 2.10^{-5} et $3,3.10^{-4}$ M/l en maintenant la force ionique soit du césium soit du lithium constante, à savoir $6,6.10^{-3}$ M. Les solutions sont préparées en milieu tampon phosphate, respectivement, CsH_2PO_4-CsOH et LiH_2PO_4-LiOH, pH = 7,5. La température est la température ambiante, soit 22°C.

L'adsorption des ions $^{45}Ca^{2+}$ (δCa^{++}) a été mesurée en fonction de la densité superficielle des ions $C_{22}OSO_3^-$ ($\delta C_{22}OSO_3^-$) pour chaque concentration de $CaCl_2$ utilisée, en présence des ions césium d'une part, et des ions lithium d'autre part.

La figure 1 représente δCa^{++} pour une concentration de $CaCl_2$ en solution égale à $3{,}3.10^{-5}$ M/l en fonction de $\delta C_{22}OSO_3^-$, en présence d'ions Cs^+ (courbe 1) et en présence d'ions Li^+ (courbe 3). Afin d'illustrer la séquence de sélectivité des ions calcium par rapport aux différents cations monovalents étudiés, on a reporté également la représentation valant pour δCa^{++} en présence d'ions Na^+ (courbe 2).

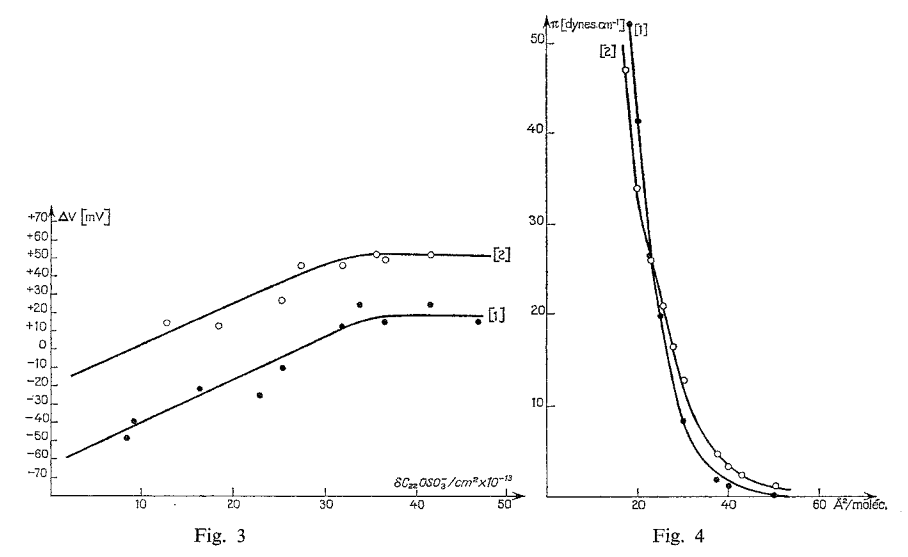


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Variation du potentiel de surface, ΔV, en fonction de la densité superficielle du $C_{22}OSO_3^-$. [1] Solution tampon [LiH_2PO_4, LiOH]; pH 7,5; [Li^+] $6{,}6.10^{-3}$ M; [Ca^{2+}] = 0; [2] Solution tampon [LiH_2PO_4, LiOH]; pH 7,5; [Li^+] $6{,}6.10^{-3}$ M; [Ca^{2+}] $4{,}15.10^{-4}$ M.

Fig. 4. — Variation de la pression superficielle, Π, en fonction de l'aire par molécule de $C_{22}OSO_3^-$. [2] Solution tampon [LiH_2PO_4, LiOH]; pH 7,5; [Li^+] $6{,}6.10^{-3}$ M; [1] Solution tampon [NaH_2PO_4, NaOH]; pH 7,5; [Na^+] $6{,}6.10^{-3}$ M.

Les isothermes du type représentées dans la figure 1 permettent de tracer la variation de δCa^{2+} en fonction du $CaCl_2$ en solution en présence d'ions Cs^+ et d'ions Li^+ pour différentes densités des ions $C_{22}OSO_3^-$.

Les isothermes correspondant à δCa^{++} en présence de césium sont représentées dans la figure 2. Le même réseau d'isothermes peut être tracé dans le cas du lithium. A partir des résultats expérimentaux il apparaît que l'échange césium/calcium s'effectue selon le mécanisme proposé pour l'échange sodium/calcium ([2]).

Les coefficients de sélectivité,

$$NK_{Cs}^{Ca} = \frac{\bar{x}_{Ca} \cdot x_{Cs}^2}{\bar{x}_{Cs}^2 \cdot x_{Ca}}, \qquad (1)$$

avec pour rappel : x, fraction ionique équivalente; $\bar{x}$, fraction ionique équivalente des contre-ions dans la région superficielle, sont en première approximation, tel que

pour NK^{Ca}_{Na}, indépendants de la densité superficielle des ions $C_{22}OSO_3^-$ et de la concentration du $CaCl_2$ en solution.

On trouve $NK^{Ca}_{Cs} = 62$.

Soit NK^{Ca}_{Cs} égal à la constante thermodynamique, K, de la réaction d'échange

$$2\,\overline{Cs} + Ca^{2+} \rightleftarrows \overline{Ca} + 2\,Cs^+, \qquad (2)$$

on trouve pour la variation de l'énergie libre standard ΔG^0 :

$$\Delta G^0 = -RT\ln K = -2{,}41\ \text{kcal/Mole}.$$

Les calculs des coefficients de sélectivité NK^{Ca}_{Li} selon la relation (1) ne conduisent pas aux mêmes hypothèses.

Des mesures de la variation du potentiel de surface en fonction des ions $C_{22}OSO_3^-$, $\delta C_{22}OSO_3^-$, étalés d'une part à la surface du support tampon pH = 7,5, $[Li^+] = 6{,}6.10^{-3}$M, $[Ca^{2+}] = 0$, d'autre part à la surface du même support et une concentration en ions $Ca^{2+} = 4{,}15.10^{-4}$ M ont été effectuées. Ces résultats sont représentés dans la figure 3. On remarque que les valeurs de ΔV au voisinage du collapse ne se confondent pas. La valeur de ΔV en présence d'ions Ca^{2+} est supérieure, de l'ordre de 30 mV. Rappelons que cet effet n'a pas été observé pour le système sodium/calcium ([2]).

Par ailleurs, on voit à partir des isothermes de pression superficielle des films de docosylsulfate de sodium étalés à la surface des tampons (NaH_2PO_4-NaOH), force ionique $Na^+ = 6{,}6.10^{-3}$ M et (LiH_2PO_4-LiOH), force ionique $Li^+ = 6{,}6.10^{-3}$ M, représentées dans la figure 4, qu'à pression égale (en dessous de la pression de collapse), le film est plus condensé en présence des ions Na^+. Ces isothermes ont été obtenues par compression sur une balance du type Lauda. La vitesse de compression était de 1,2 Å^2/mol/mn. Ces résultats sont qualitativement en accord avec ceux de Goddard et coll. ([4]).

En conclusion, les résultats montrent que le taux d'adsorption des ions Ca^{2+} pour une concentration donnée de $CaCl_2$ en solution est lié au rayon du cation hydraté en présence. La sélectivité des ions Ca^{2+} croît selon la séquence $Li^+ > Na^+ > Cs^+$.

Le mécanisme d'échange particulier du lithium est vraisemblablement fonction de son taux d'hydratation.

(*) Séance du 9 mai 1977.
([1]) Ce travail a pu être réalisé grâce au contrat d'Action concertée, n° 75.7.1434 de la D.G.R.S.T.
([2]) Y. Hendrikx et D. Mari, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 813.
([3]) F. Helfferich, *Ion Exchange*, McGraw Hill Company, New York, 1962, p. 154.
([4]) E. D. Goddard, O. Kao et H. C. Kung, *J. Coll. Interf. Sc.*, 27, n° 4, 1968, p. 616.

Laboratoire de Physicochimie des Surfaces et des Membranes,
Faculté de Médecine,
45, *rue des Saints-Pères,*
75006 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la variation des propriétés sorptives de tamis moléculaires de type A avec le pourcentage du sodium échangé avec le potassium.* Note (*) de **Rachida Maachi**, **Marie-José Boinon** et **Jean-Maurice Vergnaud**, présente par M. Georges Champetier.

L'étude de la variation des propriétés sorptives de tamis moléculaires de type A est réalisée en fonction du pourcentage de sodium échangé avec le potassium.

Les tamis moléculaires contiennent entre 0 et 83 % de potassium.

Les adsorbats choisis sont l'eau, le méthanol et l'éthanol à l'état de vapeur. Les isothermes sont déterminés à 30°C. Pour le méthanol, les isothermes d'adsorption sont du type I pour tous les tamis moléculaires. La capacité d'adsorption de méthanol diminue très vite avec le pourcentage de potassium du tamis, sans cependant s'annuler.

L'adsorption de l'éthanol est très sensible au pourcentage de potassium du tamis; elle s'annule lorsque le tamis contient 5 % de potassium.

An attempt has been made to correlate adsorption of vapors with the percentage of sodium-potassium exchanged on molecular sieves. The percentage of potassium exchanged varies between 0 *to* 83.

Vapors adsorbed are successively water, methanol and ethanol. Adsorption isotherms are realized at 30°C. *For methanol, there are type* I *isotherms. The percentage of adsorbed methanol decreases rapidly with the percentage of potassium exchanged in the molecular sieve, but it never equals zero. For ethanol, there is no adsorption when the percentage of potassium exchanged equals* 5 %.

So, there is a specific adsorption.

Les tamis moléculaires sont des produits cristallisés doués de propriétés sorptives particulièrement intéressantes et bien connues [(1), (2)]. Les tamis moléculaires de type A sont cristallisés dans le système cubique et constituent une cage enserrant un volume vide susceptible d'être rempli par l'adsorbat. Ce volume vide est mis en contact avec l'extérieur au moyen de canaux dont le diamètre varie avec la nature des cations du tamis moléculaire.

Lorsque le cation est le sodium, le tamis moléculaire est le type 4 A et le diamètre est sensiblement égal à 4 Å.

Lorsque le cation est le potassium, le tamis est le type 3 A et le diamètre est voisin de 3 Å (3), ainsi, le diamètre de ces canaux peut rendre une adsorption sélective.

Nous nous sommes proposé, dans cette étude, de définir la variation des propriétés sorptives de trois adsorbats : l'eau, le méthanol et l'éthanol, en fonction de la concentration des ions potassium échangés dans le tamis moléculaire.

PRÉPARATION DES TAMIS MOLÉCULAIRES ÉCHANGÉS. — Plusieurs tamis moléculaires contenant des quantités croissantes de potassium ont été préparés. Le tamis moléculaire initial est un tamis 4 A au sodium (« Ceca », Paris), sur lequel nous avons réalisé des échanges d'ions successifs dans une solution aqueuse de chlorure de potassium [(4), (5)].

Le dosage du potassium et du sodium a été effectué sur les tamis moléculaires préalablement mis en solution avec de l'acide chlorhydrique dilué, par spectre d'émission de flamme (λ = 765 nm pour le potassium et λ = 589 nm pour le sodium) [(6), (7)].

Des solutions chlorhydriques de tamis moléculaires 4 A ont servi à la préparation d'étalons pour les dosages, de manière à ne pas utiliser de correcteurs d'interférences.

Six tamis moléculaires ont été ainsi préparés et étudiés : pourcentage de potassium, 0-5-10-25-50-83.

Il n'est pas possible d'échanger complètement le sodium. Les tamis moléculaires commerciaux du type 3 A contiennent d'ailleurs seulement 75 % de potassium échangé.

Étude de l'adsorption sur les tamis moléculaires. — Nous avons utilisé une balance « Ugine-Eyraud type G 70 » (« Setaram », Lyon) permettant d'enregistrer en continu la variation de poids et la température avec un enregistreur à deux voies (« Servotrace PED 2 Sefram », Paris). Le tamis moléculaire (100 mg environ) est préalablement déshydraté

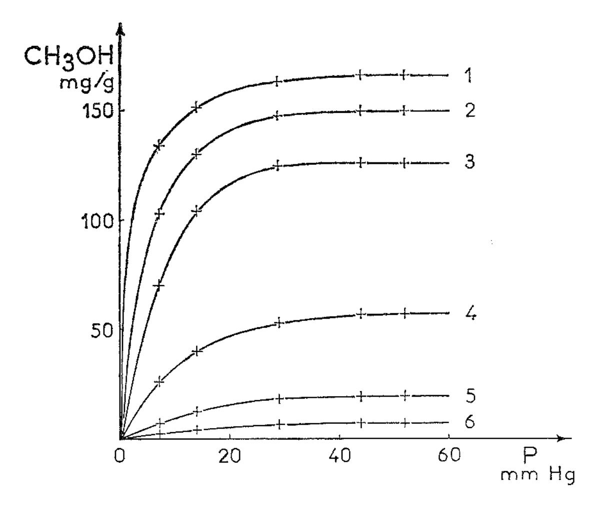


Fig. 1. — Isothermes d'adsorption de la vapeur de méthanol à 30°C, avec des tamis moléculaires 4 A, Na—K, contenant différents pourcentages de potassium; ordonnée, poids de vapeur adsorbée en milligrammes par gramme de tamis moléculaire déshydraté; abscisse, pression de vapeur de méthanol en millimètres de mercure. 1, 0 % K; 2, 5 % K; 3, 10 % K; 4, 25 % K; 5, 50 % K; 6, 83 % K.

sous vide de 10^{-4} mmHg pendant une dizaine d'heures, à la température de 350°C. Les adsorbats sont introduits à l'état de vapeur, avec un système permettant de régler la pression partielle.

Les isothermes d'adsorption sont réalisées à la température de 30°C.

Résultats expérimentaux. — Les isothermes d'adsorption obtenues pour l'eau sont du type I, et leur valeur correspond aux valeurs bien connues ([4]) de l'ordre de 17 à 22 % pour une pression d'eau égale à 5 mmHg.

Les isothermes d'adsorption de méthanol sont présentées (*fig.* 1) pour les différents tamis moléculaires échangés. Nous constatons, dans tous les cas, qu'elles correspondent à l'isotherme d'adsorption du type I, avec une tendance asymptotique pratiquement atteinte lorsque la pression de vapeur de méthanol est égale à 50 mmHg. Le phénomène intéressant est la diminution de la capacité d'adsorption du méthanol obtenue avec la teneur en potassium du tamis moléculaire. Il n'est cependant pas possible de rendre nulle cette adsorption.

Les isothermes d'adsorption de l'éthanol sont présentées (*fig.* 2) pour les différents tamis moléculaires échangés.

Nous constatons que l'isotherme est du type I pour le tamis 4 A. Par contre, la capacité d'adsorption de l'éthanol est réduite à 0, lorsque le tamis moléculaire contient seulement une quantité de potassium égale à 5 % de la quantité de sodium.

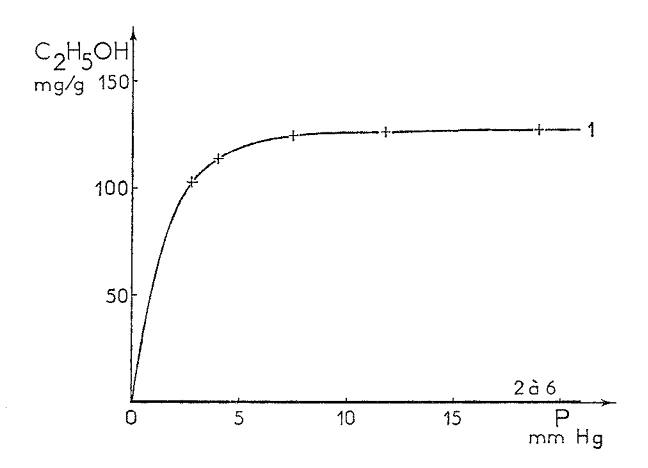


Fig. 2. — Isothermes d'adsorption de la vapeur d'éthanol à 30°C avec des tamis moléculaires 4 A, Na—K, contenant différents pourcentages de potassium; ordonnée, poids de vapeur adsorbée en milligrammes par gramme de tamis moléculaire déshydraté; abscisse, presion de vapeur d'éthanol, en millimètre de mercure. 1, 0 % K; 2 à 6, de 5 % à 83 % K.

Ainsi, il est possible de réaliser la déshydratation très sélective de l'éthanol avec un tamis moléculaire faiblement échangé en potassium. Un tamis moléculaire contenant 5 % de potassium présente l'avantage d'être plus résistant qu'un tamis moléculaire contenant une quantité plus grande de potassium.

(*) Séance du 16 mai 1977.

(1) Union Carbide, brevet U.S. n° 2.882.243, 14 avril 1959.
(2) C. K. HERSH, *Molecular Sieves*, Reinhold Publis. Corp., New York, 1961.
(3) D. W. BRECK, W. G. EVERSOLE, R. M. MILTON, T. B. REED et T. L. THOMAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5963.
(4) R. M. BARRER, F. R. S., L. V. C. REES et D. J. WARD, *Proc. Roy. Soc.*, London, 273 A, 1963, p. 180.
(5) Z. DIZDAR et S. KONCAR-DJURDJEVIC, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 1973, p. 3899.
(6) V. GRBA, *Analusis*, 3, 1975, p. 363.
(7) E. R. RUSSU, T. M. FILOTTI, G. GHEORGHE, M. BIREA, L. DUMITRU, S. KATZ et P. SZABO, Brevet Roumain, 56213, 23.06.1971.

U.E.R. de Sciences,
Université de Saint-Étienne,
23, *rue du Docteur-P.-Michelon,*
42100 *Saint-Étienne.*

CHIMIE PHYSIQUE ORGANIQUE. — *Complexes d'addition de Meisenheimer dérivés du fluoro-2 dinitro-4.6 anisole dans les milieux méthanol-*DMSO. Note (*) de

François Millot et **François Terrier**, présentée par M. Henri Normant.

L'interaction des ions CH_3O^- avec le fluoro-2 dinitro-4.6 anisole **1** *e* a été étudiée cinétiquement dans les milieux CH_3OH-DMSO. Lorsque la teneur en DMSO est inférieure ou égale à 70 %, la réaction conduit directement au complexe -1.1 **4** *e*. Au-dessus de 70 % DMSO, la formation de **4** *e* est précédée de celle du complexe -1.3 **3** *e*. La formation du complexe-1.5 **2** *e* n'a pas, en revanche, été détectée mais elle est très probable au-dessus de 90 % DMSO. Les résultats sont comparés à ceux obtenus pour divers homologues **1** (X = NO_2, CN, CF_3, Cl, H), ce qui permet une analyse de l'influence du substituant sur la stabilité des trois types de complexes.

*The reaction of methoxide ions with 2-fluoro-*4,6 *dinitroanisole has been studied kinetically in* CH_3OH-DMSO *mixtures. When the* DMSO *amount is equal to or less than* 70 %, *the reaction gives directly the* 1,1-*complex* **4** *e. Above* 70 % DMSO, *the formation of* **4** *e is preceded by that of the* 1,3-*complex* **3** *e. Although it could not be detected, the formation of the* 1,5-*complex* **2** *e occurs very probably above* 90 % DMSO. *The results are compared with those obtained for various analogs* **1** (X = NO_2, CN, CF_3, Cl, H), *allowing an analysis of the influence of the* X *substituent on complex stability.*

Lors de l'interaction des ions CH_3O^- avec les dinitro-4.6 anisoles X-2 substitués **1**, l'apparition des complexes-1.1 **4** peut être précédée de la formation, plus rapide mais transitoire, des complexes diméthoxylés-1.5 et -1.3 **2** et **3** suivant la séquence **2** → **3** → **4** (1). De tels complexes **2** et **3** ont ainsi été identifiés par RMN dans le cas des anisoles cyané, trifluorométhylé et chloré [(2), (3)] et les paramètres cinétiques et thermodynamiques relatifs à leur formation et à leur décomposition ont été récemment déterminés [(4), (5)]. Dans le cas du fluoro-2 dinitro-4.6 anisole **1** *e*, les mesures de RMN n'ont pas, en revanche, permis de détecter la formation initiale des complexes -1.5 et -1.3 correspondants **2** *e* et **3** *e*. Afin de comprendre les raisons de cette inobservation, nous avons donc étudié cinétiquement par la méthode du flux stoppé le comportement de **1** *e* vis-à-vis des ions méthoxyde dans les milieux CH_3OH-DMSO.

1 2 3 4 5

X = NO_2 1a, 2a, 3a, 4a ; X = CN 1b... ; X = CF_3 1c... ; X = Cl 1d... ;
X = F 1e... ; X = H 1f... ;

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Dans le méthanol, **1** *e* réagit avec les ions CH_3O^- suivant le schéma simple (A) ci-dessous pour donner directement le complexe-1.1 **4** *e* (λ_{max} = 492 nm, ε = 25 300 $M^{-1}.cm^{-1}$). La constante d'équilibre K_3 est assez faible et la réaction ne se produit de manière sensible qu'à des concentrations de méthoxyde

$$\mathbf{1}\,e + CH_3O^- \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} \mathbf{4}\,e$$

Schéma (A)

supérieures à 0,1 M où les phénomènes d'association en paires d'ions rendent difficile l'exploitation des mesures cinétiques [(6), (7)]. A partir du sel de potassium de **4** *e*, facilement isolable (3), la décomposition de ce complexe a toutefois pu être suivie

directement dans des solutions tamponnées de pH compris entre 11 et 13 ([8]), ce qui a permis de déterminer k_{-3}. Comme K_3 a été mesurée indépendamment par la méthode des fonctions d'acidité [([6]), ([7])], la constante k_3 a été calculée à partir du produit $K_3\, k_{-3}$.

Dans les milieux de teneur en DMSO comprise entre 30 et 70 %, le complexe-1.1 se forme directement dans des solutions diluées de méthoxyde (5.10^{-4}-0,1 M) et l'établissement de l'équilibre (A) a été suivi cinétiquement dans des conditions pseudomonomoléculaires ($[CH_3O^-] \gg$ **1** *e*). La constante de vitesse apparente k_3^{obs} varie linéairement avec la concentration de base de sorte que k_3 et k_{-3} ont pu être déterminées graphiquement. K_3 a été calculée à partir du rapport k_3/k_{-3}

$$k_3^{obs} = k_{-3} + k_3\,[CH_3O^-]. \quad (1)$$

Au-dessus de 70 % DMSO, la formation de **4** *e* est précédée de celle, beaucoup plus rapide, d'une seule espèce thermodynamiquement moins stable que nous avons caractérisée par son spectre d'absorption (λ_{max} = 505 nm, ε = 24 200 $M^{-1}.cm^{-1}$) et qui peut, compte tenu des résultats antérieurs [([1])-([5])], être identifiée sans ambiguïté au complexe-1.3 **3** *e*.

TABLEAU I

Constantes de vitesse et d'équilibre relatives à la formation et à la décomposition des complexes **3** *e* (k_2, k_{-2}, K_2) *et* **4** *e* (k_3, k_{-3}, K_3) (*t* 20°C)

DMSO en volume (%)	k_2 ($M^{-1}.s^{-1}$)	k_{-2} (s^{-1})	K_2 (M^{-1})	k_3 ($M^{-1}.s^{-1}$)	k_{-3} (s^{-1})	K_3 (M^{-1})	$t_{1/2}$ (s^{+1})
0	1 ([a])	25 000 ([a])	4.10^{-5} ([a])	0,1 ([b])	0,4 ([c])	0,245 ([d])	–
30	–	–	–	1,38	5.10^{-2}	28	–
40	–	–	–	2,8	$2,5.10^{-2}$	110	–
50	–	–	–	6,3	$1,25.10^{-2}$	500	–
60	–	–	–	19	$4,2.10^{-3}$	4 520	–
70	–	–	–	63	$1,4.10^{-3}$	45 000	–
80	950	47,5	20	250	4.10^{-4}	$6,3.10^{5}$	≃0,05
90	6 000	13,5	450	2 000	–	–	≃0,16

([a]) valeurs estimées en tenant compte de l'influence du DMSO ([8]); ([b]) valeur calculée à partir du produit $K_3\, k_{-3}$; ([c]) valeur déterminée en suivant la décomposition du sel de potassium de **4** *e*; ([d]) valeur déterminée par la méthode des fonctions d'acidité ([6]).

L'interaction obéit alors au schéma général (B) mais son étude cinétique est simplifiée par le fait que les deux étapes observées sont bien séparées. Les constantes de vitesse apparentes k_2^{obs} et $k_3'^{obs}$ relatives à la formation de **3** *e* et **4** *e* sont ainsi données par les équations (2) et (3) et l'étude de leurs variations avec la concentration de méthoxyde [([4]),([8])] conduit aux diverses valeurs des constantes de vitesse et d'équilibre indiquées dans

$$\underline{1e} + CH_3O^- \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \underline{3e} \qquad \underline{1e} + CH_3O^- \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} \underline{4e}$$

$$(2)\quad k_2^{obs} = k_{-2} + k_2\,[CH_3O^-]$$

$$(3)\quad k_3'^{obs} = k_{-3} + \frac{k_3\,[CH_3O^-]}{1+K_2\,[CH_3O^-]}$$

Schéma (B)

le tableau I. La valeur maximale atteinte par $k_3'^{obs}$ aux concentrations de base les plus élevées ($k'^{obs}_{3\,max} = k_3/K_2$) peut, comme précédemment [(4), (8)], être utilisée comme référence pour la durée de vie du complexe transitoire **3** *e* ($t_{1/2} = 0{,}693/k'^{obs}_{3\,max}$). Comme on peut le voir, cette durée de vie est très courte dans les milieux à 80 et 90 % DMSO, ce qui justifie l'inobservation RMN de ce complexe (3). Quant à la formation du complexe-1.5 **2** *e*, elle n'a pu être détectée dans nos conditions expérimentales, ce qui suggère que **2** *e* est au moins 50 fois moins stable que son isomère **3** *e* (*voir* discussion).

Discussion. — L'influence du DMSO sur les constantes de vitesse et d'équilibre relatives à la formation et à la décomposition de **3** *e* et **4** *e* est analogue à celle observée pour l'ensemble des complexes précédemment étudiés (7). Le principal intérêt de ce résultat qui a été longuement discuté dans de récents mémoires [(7), (8), (9)] est de permettre une détermination, par extrapolation, de ces paramètres dans des milieux tels que le méthanol, où ils ne sont pas toujours directement accessibles. Il est alors possible de comparer dans les mêmes conditions la stabilité de **3** *e* et **4** *e* à celle de leurs homologues.

Tableau II

Influence du substituant X *sur les constantes d'équilibre relatives à la formation dans le méthanol des complexes*-1.1 (K_3), -1.3 (K_2) *et* -1.5 (K_1) (*t* 20°C données prises dans (11))

X	NO_2	CN	CF_3	Cl	F	H
K_3, M^{-1}	19 500	3 000	29	4,5	0,245	$6{,}8.10^{-5}$
$K_3^{NO_2}/K_3^X$	1	6,5	670	4 300	8.10^4	$\simeq 3.10^8$
K_2, M^{-1}	2,56	0,49	$3{,}8.10^{-3}$	5.10^{-4}	4.10^{-5}	–
$K_2^{NO_2}/K_2^X$	1	5,2	675	5 100	$6{,}4.10^4$	–
K_1, M^{-1}	2,56	0,226	$2{,}85.10^{-3}$	$3{,}75.10^{-5}$	–	–
$K_1^{NO_2}/K_1^X$	1	11,3	900	$6{,}8.10^4$	–	–

Le tableau II montre, à cet égard, que le remplacement par un atome de fluor de l'un des deux groupes nitrés situés en position ortho du groupe méthoxyle du trinitro-2.4.6 anisole **1** *a* s'accompagne d'une diminution de stabilité des complexes-1.3 et -1.1 de près de 5 unités pK : les rapports $K_2^{NO_2}/K_2^F$ et $K_3^{NO_2}/K_3^F$ sont respectivement égaux à $6{,}4.10^4$ et 8.10^4. Bien que cette diminution de stabilité soit très importante, elle est sans commune mesure avec celle que provoque une même substitution en position para [plus de 8 unités pK (8)]. Ce résultat met de nouveau en évidence le rôle fondamental que joue la présence, en para du carbone sp^3 d'un complexe, d'un groupe-NO_2 dont l'aptitude à délocaliser sa charge négative, et par suite à le stabiliser, est considérable. Dans le cas des complexes-1.1 **4**, cette situation est illustrée expérimentalement par le fait qu'ils sont tous isolables à l'état solide sous forme de sels de potassium ou de sodium alors même que des complexes-1.1 plus stables mais para substitués ne le sont pas. Ainsi, le complexe-1.1 **5** (X = CF_3) dérivé du trifluorométhyl-4 dinitro-2.6 anisole ne peut être isolé contrairement à **4** *e* dont la stabilité est pourtant 10 fois plus faible. Plus significatif encore est le comportement du complexe non substitué **4** *f* qui, pour des raisons stériques (absence de substituant en position -6), est moins stable que son homologue dérivé du dinitro-2.6 anisole (**5**, X = H) mais qui n'en est pas moins isolable (10).

Contrairement à leurs isomères **3** et **4**, les complexes-1.5 **2** possèdent le substituant X en para de leur carbone sp^3. Leur stabilité est, de ce fait, plus sensible au changement de substituant comme le montre une simple comparaison des rapports $K_1^{NO_2}/K_1^X$, $K_2^{NO_2}/K_2^X$

et $K_3^{NO_2}/K_3^X$. Compte tenu des résultats obtenus avec les complexes **5** [8], la stabilité du complexe fluoré **2** *e* serait alors environ 30 fois plus faible que celle du complexe chloré **2** *d* et la valeur correspondante de K_1 serait voisine de 10 dans le milieu à 90 % DMSO. La formation initiale de **2** *e* est donc très probable lorsqu'on opère dans ce mélange à des concentrations de base supérieures à 5.10^{-2} M. Dans ces conditions, elle ne peut toutefois pas être détectée cinétiquement puisque la formation, en principe plus lente, de l'isomère **3** *e* n'est déjà plus du domaine accessible par la méthode du flux stoppé.

(*) Séance du 16 mai 1977.

(1) F. Terrier et F. Millot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2692.
(2) J. H. Fendler, E. J. Fendler et C. E. Griffin, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 689.
(3) F. Terrier, J. C. Halle et M. P. Simonnin, *Org. Magn. Res.*, 3, 1971, p. 361.
(4) F. Terrier, F. Millot et R. Schaal, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1972, p. 1192.
(5) F. Millot et F. Terrier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1823.
(6) F. Terrier, *Ann. Chim.*, Paris, 4, 1969, p. 153.
(7) M. R. Crampton et H. A. Khan, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1972, p. 1173.
(8) F. Terrier, F. Millot et J. Morel, *J. Org. Chem.*, 41, 1976, p. 3892.
(9) J. H. Fendler, W. L. Hinze et L. J. Liu, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1975, p. 1768.
(10) W. E. Byrne, E. J. Fendler, J. H. Fendler et C. E. Griffin, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 2506.
(11) F. Millot, *Thèse*, Paris, 1973, A.O. C.N.R.S. 8514.

Laboratoire de Physicochimie des Solutions,
E.N.S.C.P. (*L.A.* 161 *C.N.R.S.*),
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75231 *Paris Cedex* 05

et

Département de Chimie,
Faculté des Sciences de Rouen,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE STRUCTURALE. — *La liaison* P–N *dans les composés* $X_2P(Y)$ NHR. *Influence des substituants* X (*t*-Bu, C_6H_5, OR) et Y (¨, O, S, Se) *sur l'état d'hybridation de l'azote*. Note (*) de **Ali El-Borgi**, **Naceur Ayed**, **Bel-Gacem Baccar**, **Ferdinand Mathis** et **Raymonde Mathis**, présentée par M. Jean Lecomte.

On a mis en évidence, par l'étude en spectrographie infrarouge du vibrateur NH, utilisé comme « sonde » dans ces composés, la variation du taux de caractère *s* de la liaison NH dans les composés de type $X_2P(Y)$ NHR.

Percentage variation of the s character of NH *bond in function of* X *and* Y *in* $X_2P(Y)$ NHR *derivatives has been evaluated in infrared spectroscopy by studying the* NH *vibrator used as a "probe".*

Dans des travaux antérieurs, nous avons mis en évidence l'influence de la substitution de O par S dans les diéthylamidophosphates et les diphénylamidophosphates [(1), (2)]. Nous présentons ici les résultats d'une étude plus générale, du motif P–NH, effectuée sur soixante composés environ de type

$$X_2P(Y)NHR\left[Y = \ddot{}\,,\ O,\ S,\ Se;\ X_2 = (t\text{-}Bu)_2,\ \varnothing_2,\ (OR)_2,\ \text{(–O–CH}_2\text{CH}_2\text{–O–)},\ \text{(o-phénylènedioxy)}\right];$$

R est un substituant aliphatique.

Les composés étudiés ont été choisis de manière à faire varier dans un large domaine les effets électriques de X et Y.

Le vibrateur NH a servi de « sonde » dans ce travail; on a étudié :

(*a*) l'anharmonicité $2\,\Delta\nu_{1-2}$ (NH) $= 2\,\nu_{0-1} - \nu_{0-2}$ (CCl_4). ν_{0-1} et ν_{0-2} étant les nombres d'onde correspondant à la bande fondamentale et à la première harmonique.

(*b*) la mobilité du proton (P–N)–H, en mesurant ν_{0-1} dans une série de solvants de polarité croissante (généralement 5 à 10 solvants, suivant la solubilité et la stabilité des produits : hexane, CCl_4, CS_2, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, C_6H_6, $CH_3C{\equiv}N$, dioxanne, dibutyléther, pyridine). L'abaissement $\nu_{CCl_4} - \nu_{dioxanne}$ relativement important et facile à mesurer, compte tenu de la précision généralement observée pour les bandes ν_{NH} dans ces deux solvants, a servi de moyen de comparaison pour l'ensemble des composés.

Ces deux grandeurs « mesurent » l'acidité de l'atome d'hydrogène lié à l'azote, et par suite le taux de caractère *s* de la liaison NH. ($2\,\Delta\nu_{1-2}$ décroît et $\Delta\nu_{C-D} = \nu_{CCl_4} - \nu_{dioxanne}$ croît quand augmente ce taux de caractère *s*; par exemple $\Delta\nu_{C-D} = 10$ pour Et_2NH (N sensiblement sp_3) $\nu_C - \nu_D = 140$ pour le pyrrole (N sensiblement sp_2).

Les conclusions auxquelles nous a conduits ce travail d'ensemble sont les suivantes :

1. Isomères autour de la liaison P–N. — On observe, dans le domaine 3 360–3 460 cm^{-1}, 1 ou 2 bandes ν_{0-1} (NH), auxquelles correspondent 1 ou 2 bandes ν_{0-2} (NH) dans le domaine 6 600–6 800 cm^{-1}. Ces bandes sont caractéristiques de 1 ou 2 isomères suivant les cas :

(*a*) 2 isomères pour les composés Y = ¨ sauf pour $X_2 = \varnothing_2$ et R = *t*-Bu ou C_6H_{11} (substituant encombrant sur l'azote).

(*b*) 2 isomères pour Y = S, Se y compris lorsque $X_2 = \varnothing_2$, sauf pour R = *t*-Bu, C_6H_{11}

TABLEAU

Composés $X_2P(Y)NHR$		ν_{0-1} (NH) (CCl_4) (cm^{-1})								$\nu_{CCl_4}-\nu_{dioxanne}$ (cm^{-1})			
X_2..................	R	Y = (··)		Y = O		Y = S		Y = Se		Y = (··)	Y = O	Y = S	Y = Se
(t-Bu)$_2$.............	*i* Pr	3 374 3 360	–	–		3 399 3 390	–	–		22 –	–	66 –	–
$\varnothing_2$..................	*n* Bu	3 391	(165)	–		–		3 393 3 361	(150)	44	–	–	110
	i-Pr	3 373	(161)	–		3 384 3 360	(154)	3 385 3 357	(150)	48	–	97	106
	t-Bu	3 375	(170)	–		3 365	–	3 363	(150)	44	–	90	105
(EtO)$_2$..............	*n*-Bu	3 426 3 402	(149)	3 429 (R = Et)	(148)	3 431 3 402	–	–		75	107 (R=Et)	123	–
	i-Pr	3 412 3 390	(148)	3 418	(146)	3 418 3 386	(144)			72	103	115	–
	t-Bu	3 396 3 379	(150)	3 409	(148)	3 405	(146)	–		67	95	102	–
	C_6H_{11}	3 413 3 392	(150)	3 417	–	3 419	–	–		71	107	124	–
—O —O................	*n*-Bu	3 412 3 385	(150)	–	–			–		75	–	130	–
	i-Pr	3 401 3 369	(150)	3 415 3 395	(147)	3 422 3 395		3 416 3 384	(141)	65	55	130	140
	t-Bu	3 385 3 364	(155)	3 421 3 305	(149)	3 406	–	3 401	(142)	65	45	122	–
(O) —O —O............	*n*-Bu	3 405 3 372	(145)	–		3 424 3 396	(144)	3 422 3 389	(140)	87	–	165	170
	i-Pr	3 393 3 358	(145)	3 438 3 418	–	3 415 3 384	(141)	3 410 3 376	–	88	150	160	170
	t-Bu	3 377 3 347	(152)	3 438 3 392	–	3 400	(141)	3 393	(138)	97	140	156	164

Les nombres ( ) sont les valeurs de 2 $\Delta\nu_{1-2}$

(*c*) 1 seul isomère pour Y = O, X = OEt, O Ø; 2 isomères pour

Y = O, X_2 = [cycle –O–, –O–], [cycle benzénique –O–, –O–].

Remarque. — Nos observations relatives aux composés Y = O, X = OEt, O Ø (1 seule bande) sont en accord avec celles de R. A. Nyquist (3); ces auteurs avaient attribué l'existence d'une seule forme à une liaison hydrogène intramoléculaire P — N. L'observation
↓ |
O...H

de deux bandes pour les composés X_2 = [cycle –O–, –O–], [cycle benzénique –O–, –O–] semble infirmer cette hypothèse.

2. Mobilité du proton (P — N) — H. — Le tableau donne quelques exemples des valeurs $\nu_C - \nu_D$ que nous avons observées et comparées :

(*a*) On observe généralement une augmentation de l'acidité du proton, dans une série de composés isologues, dans l'ordre suivant Y = ¨ ↗ O ↗ S ↗ Se.

Cette augmentation du caractère *s* de l'atome d'azote dans la liaison P — N peut s'expliquer en terme de délocalisation du doublet libre vers le phosphore ($\ddot{N} \curvearrowright P$).

(*b*) On comprend facilement que le passage de Y = ¨ à Y = O, qui en raison de l'électronégativité importante de l'atome d'oxygène abaisse les énergies des orbitales *d* du phosphore, favorise cette liaison $p\,\Pi - d\,\Pi$; on s'explique moins bien que le passage de Y = O à Y = S, puis à Y = Se (moins électronégatifs) aille dans le même sens.

Pour interpréter ce résultat inattendu, on peut penser que les atomes O, S, Se, jouent en réalité deux rôles; ils abaissent l'énergie des orbitales *d* du phosphore d'une part; d'autre part leurs doublets utilisent ces mêmes orbitales *d*; il y aurait concurrence entre ces deux effets; les doublets du soufre et du sélénium reviendraient moins bien que ceux de l'oxygène vers le phosphore, qui serait ainsi plus accessible au doublet de l'azote; ce dernier effet l'emporterait, malgré un abaissement moins important de l'énergie des orbitales *d* du phosphore.

(*c*) Le cas des dérivés du dioxaphospholanne apparaît comme particulier, le taux de caractère *s* de l'atome d'azote diminuant en passant de Y = ¨ à Y = O, contrairement à ce que l'on observe pour les composés $(OEt)_2P(Y)$ NHR. Ceci peut être rapproché des observations faites par Hudson, Greenhalg, Brown et coll. [(4), (5)] sur la réactivité de la liaison P — N dans les composés $(RO)_2P-NR_2$ et [cycle –O–, –O–]> $P-NR_2$: l'attaque nucléophile sur le phosphore cyclique est favorisée par rapport aux composés acycliques.

Il se peut que l'ensemble des 3 oxygènes liés à P assure sur les orbitales *d* de P une meilleure rétrocoordination dans le cas des composés cycliques que dans celui des composés non cycliques et qu'ainsi la liaison P — N ait un caractère Π moins marqué, ce qui conduit à un proton (P — N) *H* moins acide.

Les spectres ont été enregistrés au moyen d'un spectrographe « Perkin-Elmer, modèle 125 ».

Pour la préparation des composés *voir* (6) et (7).

(*) Séance du 9 mai 1977.

(1) R. Mathis, J. Khemdoudi, T. Bouissou, M. Barthelat et F. Mathis, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 437.

(2) R. Mathis, T. Bouissou, M. Barthelat, J. Khemdoudi et N. Ayed, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 767.

(3) R. A. Nyquist, *Spectrochim. Acta*, 19, 1963, p. 713-729.

(4) R. Greenhalg, J. E. Newbery, R. Woodcock et R. F. Hudson, *Chem. Comm.*, 1969, p. 22.

(5) C. Brown, R. F. Hudson, V. T. Rice et A. R. Thompson, *Chem. Comm.*, 1971, p. 1255.

(6) N. Ayed, *Thèse de spécialité*, Toulouse, 1974.

(7) A. El Borgi, *Thèse de spécialité*, Tunis, 1976.

A. E., N. A. et B. B. :
Département de Chimie,
Faculté des Sciences de Tunis,
Tunisie;

F. M. et R. M. :
Laboratoire des Hétérocycles
du Phosphore et de l'Azote,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Utilisation de l'oxydipropionitrile comme solvant d'extraction.* Note (*) de **Jean-Yves Gal** et **Michel Persin**, présentée par M. Georges Champetier.

L'oxydipropionitrile non miscible à l'eau en toute proportion permet d'extraire les complexes du fer III avec le thiocyanate, l'acétylacétone, ainsi que les complexes du fer II avec l'orthophénantroline le 2-4-6 tripyridyl sym. triazine, le dipyridile; le pH de la solution aqueuse influe sur le rendement de l'extraction. Quelques applications analytiques sont envisageables.

Oxydipropionitrile is not miscible with water in all proportions. It was observed that oxydipropionitrile extracted the 1-10 *phenantroline iron* II, *dipyridile iron* II *and pentane* 2-4 *dione iron* III *complexes rapidly. Result of the extraction depends on the* pH *of the aqueous phase. So it is possible to consider analytical separation of ions by oxydipropionitrile.*

Au cours de précédentes études nous avons mis en évidence l'intérêt de l'oxydipropionitrile comme solvant utilisable en électrochimie [(1), (2)]. Jusqu'à présent les seules utilisations de l'oxydipropionitrile concernaient la chromatographie gaz liquide, cependant certains auteurs l'ont employé comme solvant d'extraction des composés aromatiques dans les distillats de pétrole, les alcanes étant pratiquement insolubles dans ce solvant (3). Pour notre part, il nous a semblé intéressant d'envisager l'utilisation de l'oxydipropionitrile pour l'extraction de composés minéraux en solution aqueuse : en effet ce solvant possède les qualités requises, il n'est pas miscible à l'eau en toute proportion et il existe une importante zone de démixion entre 0,016 et 0,53 en fraction molaire d'oxydipropionitrile (4), c'est un solvant très peu volatil ayant pour point d'ébullition environ 300°C sous pression normale. Nous avons dans ce travail préliminaire étudié l'extraction d'un certain nombre de complexes du fer II et III en solution aqueuse par l'oxydipropionitrile en nous inspirant de travaux similaires effectués utilisant le carbonate de propylène comme solvant d'extraction [(5), (6)]. L'influence du pH des solutions aqueuses sur le rendement des extractions est envisagée et peut permettre des séparations quantitatives.

I. Complexe avec le fer II. — (*a*) *Fer* II *orthophénantroline.* — L'oxydipropionitrile extrait quantitativement le complexe fer II orthophénantroline pour des pH compris entre 2 et 9. Pour vérifier la quantitativité de la réaction, nous avons réalisé tous les dosages en milieu aqueux après addition d'une quantité suffisante d'eau aux phases organiques.

Le tableau I donne la composition des solutions étalons et les densités optiques mesurées à 505 nm, la cuve ayant 1 cm d'épaisseur.

Tableau I

Solution	Fer II 20 mg/l	Solution oph. 300 mg/100 ml	Solution pH 2	Densité optique
Solution 1.........	1 ml	2 ml	47 ml	0,080
Solution 2.........	2 ml	2 ml	46 ml	0,160
Solution 3.........	3 ml	2 ml	45 ml	0,235
Solution 4.........	4 ml	2 ml	44 ml	0,315

Les résultats obtenus vérifient bien la loi de Beer Lambert.

Pour calculer le rendement de chaque extraction selon le pH de la phase aqueuse nous opérons de la manière suivante. On prélève 15 ml de tampon de pH connu, on ajoute 2 ml de fer II à 20 mg/l et l'on extrait par 5 ml de solution d'orthophénantroline à 0,1 %

dans l'oxydipropionitrile. Les phases organiques et aqueuses sont séparées, dans chacune d'elles on introduit 1 ml d'orthophénantroline à 300 mg/l, de cette façon on est sûr de déplacer l'équilibre vers la formation du complexe fer II orthophénantroline, et l'on complète par de l'acide chlorhydrique 10^{-2} M à 25 ml. La densité optique de chaque phase est alors mesurée à 505 nm (Tableau II).

TABLEAU II

pH phase aqueuse	D aq	D org	Σ D optique	R (%)
2	~ 0	0,320	0,32	~ 100
4,7	0	0,310	0,32	100
6,7	0	0,310	0,32	100
8,7	0	0,310	0,32	100

TABLEAU III

pH phase aqueuse	D aq.	D org.	Σ D optique	R (%)
2	~ 0	0,230	0,230	100
4,7	0,01	0,220	0,230	96
5,7	~ 0	0,230	0,230	100
8,7	~ 0	0,238	0,238	100

TABLEAU IV

pH phase aqueuse	D aq.	D org.	Σ D optique	R (%)
2	~ 0,09	0,490	0,580	84
4,7	~ 0	0,560	0,560	100
5,7	~ 0	0,565	0,565	100
8,7	~ 0	0,580	0,580	100

Dans le cas de l'extraction du complexe Fe II orthophénantroline, le rendement de l'extraction défini par :

$$R\% = \frac{\text{quantité fer totale en phase organique}}{\text{quantité fer totale en phase aqueuse}} \times 100 = \frac{100\,\text{D org.}}{\text{D org.} + \text{D aq.}},$$

est toujours voisin de 100 pour des pH compris entre 2 et 9, ce qui est analogue à ce que l'on trouve pour le carbonate de propylène ([5]).

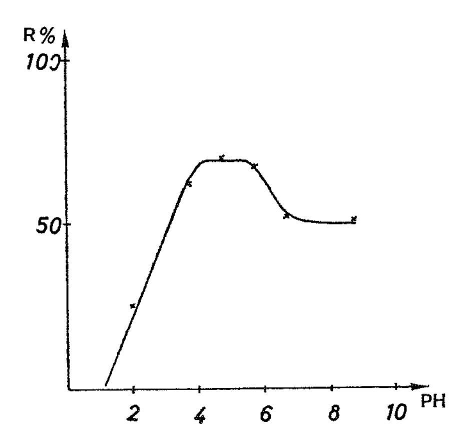
(*b*) *Fer* II *dipyridile*. — Le dipyridile donne également un complexe avec le fer II, ce complexe est extractible dans les mêmes conditions par l'oxydipropionitrile, le mode opératoire employé est le même que précédemment pour l'étalonnage et l'extraction proprement dite; les mesures de densité optique sont effectuées à 522 nm.

L'étude du rendement de l'extraction selon le pH de la phase aqueuse montre qu'il est indépendant de celui-ci entre pH 2 et 9 (Tableau III).

(*c*) Fe II TPTZ. — Avec le TPTZ les résultats sont tout à fait similaires, nous reportons les résultats obtenus avec ce complexant (longueur d'onde de mesure 593 nm Tableau IV).

Dans cet exemple l'extraction du complexe n'est quantitative que pour des pH supérieurs a 4,7. Dans le cas du carbonate de propylène les auteurs ont montré que l'extraction est totale pour des pH supérieurs à 3 ([5]).

Remarque. — Toutes ces expériences ont été effectuées en milieu tampon acétique 5.10^{-1} M contenant du nitrate de potassium 5.10^{-2} M, nous avons en effet pu constater expérimentalement que la présence de ce dernier rend la séparation des phases bien plus rapide et parfaitement nette. L'acétate ne complexant pas le fer, le rendement n'est alors affecté que par la variation du pH.



II. Complexes avec le fer III. — (*a*) *Fer* III *thiocyanate*. — On sait que le complexe fer III thiocyanate est extractible par de nombreux éthers, nous avons pu vérifier qu'il en est de même avec l'oxydipropionitrile. La courbe d'étalonnage a été tracée dans les conditions suivantes (λ = 480 nm Tableau V) :

Tableau V

Solution	Fe III 50 mg/l	Solution KSCN à 15 %	Solution pH 2	Densité optique
n° 1.	1 ml	2 ml	47 ml	0,090
n° 2.	2 ml	2 ml	46 ml	0,170
n° 3.	3 ml	2 ml	45 ml	0,260
n° 4.	4 ml	2 ml	44 ml	0,350

Tableau VI

pH phase aqueuse	D aq.	D org.	Σ D optique	R (%)
1.	0,065	0,300	0,365	82
2.	0,075	0,282	0,357	78
3,7.	0,140	0,195	0,335	58
5,7.	0,340	0	6,340	0

Pour extraire le complexe on agite 15 ml de solution tampon, 2 ml de fer III 50 mg/l, 1 ml de KSCN à 15 % avec 5 ml d'oxydipropionitrile, les phases sont séparées et mises à une aliquote de 25 ml après avoir ajouté 1 ml de KSCN à 15 %, la dilution s'effectuant par HCl 10^{-2} M.

En raison de la faible stabilité du complexe Fe III thiocyanate, l'augmentation du pH diminue le rendement de l'extraction. En milieu acide l'extraction n'est pas quantitative,

et si l'on veut épurer une solution contenant du fer III, il est nécessaire d'effectuer plusieurs extractions. Néanmoins, la méthode est délicate à mettre en œuvre du fait de la faible stabilité du complexe qui rend la colorimétrie imprécise si des précautions ne sont pas prises (température, ordre d'introduction des réactifs).

(*d*) *Complexe* Fe III *acétylacétone.* — Nous avons choisi d'étudier l'extraction du complexe fer III acétylacétone car ce chélatant donne des complexes extractibles avec de nombreux cations métalliques. De plus l'acétylacétone est un acide faible, contrairement à l'acide thiocyanique, on peut donc espérer une zone de pH optimale pour l'extraction du chélate.

La courbe d'étalonnage est tracée pour les solutions suivantes (λ = 440 nm) :

TABLEAU VII

Solution	Fer III 50 50 mg/l	Acétylacétone	Tampon pH 5,7	Densité optique
1.................	1 ml	0,5 ml	48,5 ml	0,056
2.................	2 ml	0,5 ml	47,5 ml	0,112
3.................	3 ml	0,5 ml	46,5 ml	0,173
4.................	4 ml	0,5 ml	45,5 ml	0,230

Pour réaliser l'extraction on ajoute 15 ml de tampon et 2 ml de fer III 50. mg/l avec 5 ml d'oxydipropionitrile contenant de l'acétylacétone 0,2 M. Après séparation des phases, on ajoute 0,5 ml d'acétylacétone pure et l'on complète à 25 ml par du tampon pH 5,7. Le dosage colorimétrique permet de tracer le graphe R = *f* (pH) (*fig.*). Celui-ci montre que R n'est jamais égal à 100 % et que c'est autour de pH 5 qu'il est maximal avec une valeur de 72 %. Cette limitation du rendement est due à la solubilité propre de chélate dans la phase aqueuse.

CONCLUSION. — L'ensemble de ces résultats préliminaires laisse penser que l'oxydipropionitrile peut remplacer les solvants d'extraction classiques du type chloroforme ou tétrachlorure de carbone, il possède l'avantage d'être peu toxique. En agissant sur le pH des solutions aqueuses on peut envisager des séparations de divers cations métalliques.

(*) Séance du 16 mai 1977.

(1) J. Y. GAL et M. PERSIN, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1305.
(2) J. Y. GAL et M. PERSIN, *J. Electroanal. Chem.* (à paraître).
(3) J. DURANDET, *Rev. Inst. Fr. Pétrole Ann. Combust.*, 12, 1957, p. 1161.
(4) D. A. SKINNER, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1955, p. 221.
(5) B. G. STEPHENS et H. A. SUDDETH, *Anal. Chem.*, 12, 1967, p. 1478.
(6) B. G. STEPHENS et J. C. LOFTIN, *Analyst*, 96, 1971, p. 230.

Laboratoire de Chimie analytique,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. – *Influence de la teneur en bore des borures de titane sur leur comportement à l'oxydation.* Note (*) de **Ali Tofighi**, **Albert Lebugle** et **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de l'oxydation du monoborure de titane aux températures inférieures à 600°C, montre que ce borure a un comportement à l'oxydation assez voisin de celui du diborure. Des différences apparaissent dans les types de loi cinétique qui régissent l'oxydation de ces composés.

Oxidation study of titanium monoboride at temperatures below 600°C shows that the oxidation behaviour of that boride is close to the diborides behaviour. Some differences appear in the kinetic law types which govern the oxidation of these compounds.

Nous avons décrit dans des Notes précédentes [(1), (2)], l'oxydation du diborure de zirconium aux températures inférieures à 750°C. Les conclusions ont été ensuite étendues aux diborures de titane et d'hafnium [(3), (4)]. Ces études ont permis d'établir que l'oxydation de ces diborures fait intervenir pour chacun d'entre eux trois domaines de température

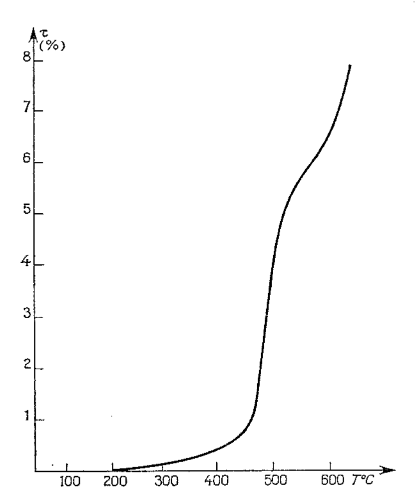


Fig. 1. – Analyse thermogravimétrique de l'oxydation du monoborure de titane en température croissante (montée linéaire 330°C/h), (τ : taux d'oxydation du borure).

caractérisés par des processus différents. Ces processus sont les mêmes d'un diborure à l'autre.

Dans la présente Note, nous rapportons les résultats d'une étude de l'oxydation du monoborure de titane, effectuée notamment en vue d'établir l'influence de leur teneur en bore sur les mécanismes d'oxydation des borures réfractaires.

Les essais d'oxydation ont porté sur un échantillon pulvérulent de monoborure de titane, de structure orthorhombique ($a = 6{,}11_5$ Å, $b = 3{,}05_3$ Å, $c = 4{,}56_0$ Å), caractérisé par une granulométrie de 30 μ et dont la composition est indiquée dans le tableau. Ils ont été conduits en limitant le taux d'oxydation à 10 %, afin de pouvoir négliger la variation de la surface de l'échantillon au cours de la réaction (3).

L'étude de l'oxydation du monoborure de titane nous a permis de mettre en évidence des analogies et des différences entre le comportement à l'oxydation de ce composé et celui du diborure.

Une première analogie apparaît tout d'abord au niveau du comportement à l'oxydation, en température croissante, du monoborure et du diborure. En effet, le thermogramme obtenu avec le monoborure (*fig.* 1) est comparable à celui que l'on obtient dans le cas du diborure : on constate, dans les deux cas, que l'oxydation, lente aux basses températures, s'accélère brutalement vers la même température de 450°C, se ralentit sensiblement vers 500°C, pour s'accélérer à nouveau vers 550°C.

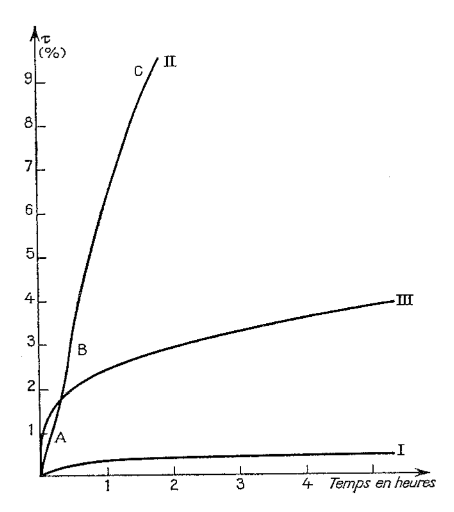


Fig. 2. — Analyses thermogravimétriques isothermes de l'oxydation du monoborure de titane. Courbe I, oxydation à 375°C; courbe II, oxydation à 457°C; courbe III, oxydation à 518°C.

Une autre analogie se retrouve dans l'étude isotherme de l'oxydation. Cette étude, conduite par thermogravimétrie entre 300 et 600°C, montre en effet que l'oxydation du monoborure peut être décrite en considérant, comme dans le cas du diborure, trois domaines de température :

– un domaine d'oxydation lente et ménagée (300-375°C);
– un domaine d'oxydation à cinétique complexe (375-480°C);
– un domaine d'oxydation rapide et protégée (au dessus de 480°C).

TABLEAU

Analyse du monoborure de titane étudié

	Poids (%)								
	Ti	B	W	O	C	H	N	Co	Fe
Échantillon étudié.......	79,5	17,33	2,10	0,40	0,20	0,006	0,26	0,11	0,15
Composition théorique de TiB.................	81,59	18,41	–	–	–	–	–	–	–

On constate de plus que les températures qui délimitent ces différents domaines (375 et 480°C) sont pratiquement égales à celles qu'on observe dans le cas du diborure (380 et 480°C) ([3]).

En outre, les courbes cinétiques obtenues dans les différents domaines (*fig.* 2) présentent la même allure générale que dans le cas du diborure. On retrouve, en particulier, l'évolution en trois étapes de la vitesse d'oxydation, dans le domaine d'oxydation à cinétique complexe (courbe II, *fig.* 2).

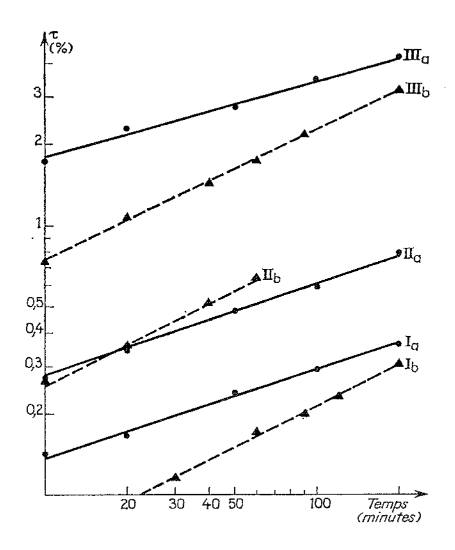


Fig. 3. — Courbes d'oxydation isotherme du monoborure et du diborure de titane, obtenues dans leurs différents domaines de température, exploitées en coordonnées bilogarithmiques.

Courbe I_a, oxydation du monoborure à 375°C; courbe I_b, oxydation du diborure à 380°C; courbe II_a, oxydation du monoborure à 395°C; courbe II_b, oxydation du diborure à 416°C; courbe III_a, oxydation du monoborure à 518°C; courbe III_b, oxydation du diborure à 498°C.

Enfin, on peut établir par diffraction des rayons X, par spectrographie infrarouge et par analyse chimique, que les produits d'oxydation du monoborure dans les différents domaines sont analogues à ceux du diborure. L'oxydation du monoborure donne en effet naissance, aux températures les plus basses, à un film d'oxyde de titane amorphe, continu et protecteur. A plus haute température, ce film amorphe cristallise et se rompt : il n'est alors plus protecteur. Au dessus de 480°C, le film qui est constitué d'oxyde de titane cristallisé *dès le début de l'oxydation* est à nouveau continu et protecteur.

Des différences significatives peuvent, par contre, être mises en évidence au niveau des types de loi qui régissent l'oxydation dans les domaines de température où le film d'oxyde est protecteur.

En effet, l'oxydation du monoborure, dans le domaine d'oxydation lente et ménagée, est régie par une loi cubique $\tau^3 = K\,t$ (droite I_a, *fig.* 3), tandis que celle du diborure, dans le même domaine, obéit à une loi parabolique $\tau^2 = K\,t$ (droite I_b, *fig.* 3).

La même différence apparaît dans le domaine d'oxydation à cinétique complexe au cours de la première étape, ou dans le domaine d'oxydation rapide et protégée, où l'on observe également un type de loi cubique avec le monoborure (respectivement droites II_a et III_a, *fig.* 3), et parabolique avec le diborure (respectivement droites II_b et III_b, *fig.* 3).

(*) Séance du 2 mai 1977.

(1) A. Lebugle et G. Montel, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 546.
(2) A. Lebugle et G. Montel, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1512.
(3) A. Lebugle et G. Montel, *Rev. Intern. Hautes Tempér. et Réfract.*, 11, (3), 1974, p. 231-244.
(4) A. Lebugle, *Thèse d'État*, Toulouse, avril 1975.

Institut national Polytechnique de Toulouse,
École nationale supérieure de Chimie,
Laboratoire de Physicochimie des Solides
et des Hautes Températures,
Équipe de Recherche associée au C.N.R.S.,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31400 *Toulouse.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les systèmes formés par l'oxyde et le bromure ou l'iodure stanneux.* Note (*) de **Françoise Thévet**, présentée par M. Georges Champetier.

Construction des diagrammes de phases des systèmes $SnO-SnBr_2$ et $SnO-SnI_2$ par ATD et diffraction de rayons X. Il existe trois oxybromures [$Sn_4O_3Br_2$, Sn_2OBr_2 (α) et (β), Sn_3OBr_4], dont l'un Sn_2OBr_2 est dimorphe, et deux oxyiodures ($Sn_4O_3I_2$, Sn_3OI_4). Ces cinq composés sont à décomposition péritectique.

Construction of the phase diagrams of the systems $SnO-SnBr_2$ *and* $SnO-SnI_2$ *by DTA and X-ray diffraction. Three oxybromides* [$Sn_4O_3Br_2$, Sn_2OBr_2 (α) *and* (β), Sn_3OBr_4] *and two oxyiodides* ($Sn_4O_3I_2$ *and* Sn_3OI_4) *exist. These five compounds have a peritectic decomposition.*

Après avoir étudié les halogénochalcogénures stanneux et plus précisément le ternaire étain-soufre-iode ([1]), les systèmes formés soit par le sulfure et le bromure stanneux ([2]) soit par le séléniure et l'iodure stanneux ([3]), nous avons entrepris ce travail sur les oxybromures et oxyiodures d'étain. Une étude préalable a montré que ces composés sont tous des dérivés de l'étain divalent; nous avons donc limité nos recherches aux deux systèmes suivants : $SnO-SnBr_2$ et $SnO-SnI_2$.

Le bromure et l'iodure stanneux s'obtiennent par l'union directe des éléments. Dans une ampoule de « pyrex » scellée sous vide, l'halogène à l'état de vapeur réagit progressivement sur l'étain divisé en fins copeaux.

L'oxyde stanneux se prépare selon la méthode indiquée par G. Brauer ([4]). A une solution chlorhydrique de chlorure stanneux hydraté, $SnCl_2, 2H_2O$, on ajoute une solution aqueuse saturée de carbonate de sodium. Il apparaît ainsi l'hydroxyde stanneux que l'on chauffe à 110°C pendant 2 à 3 h. L'oxyde stanneux, SnO, se forme alors; il a l'aspect de petites étoiles noires.

SYSTÈME $SnO-SnBr_2$ (*fig.* 1). — Dans ce système, nous avons mis en évidence quatre composés définis ayant pour formule : $Sn_4O_3Br_2$, Sn_2OBr_2 (α) et (β) (qui présentent donc un dimorphisme) et Sn_3OBr_4. Ces quatre dérivés sont caractérisés par leurs diffractogrammes de rayons X. Jusqu'ici, nous n'avons pu obtenir de monocristaux qui nous auraient permis de décrire les paramètres cristallins.

La préparation de ces oxybromures est réalisée par l'union directe de l'oxyde et du bromure, en quantités stœchiométriques, dans des ampoules de « pyrex » scellées sous vide et en chauffant progressivement jusque 300°C pour $Sn_4O_3Br_2$, 340°C pour Sn_2OBr_2 (β) et 220°C pour Sn_3OBr_4. Quant à Sn_2OBr_2 (α), il ne peut être obtenu qu'à partir de la masse fondue qui subit un refroidissement lent jusqu'à 200-210°C, température à laquelle on effectue un recuit.

Nous pouvons donc en déduire que Sn_2OBr_2 (α) est la variété stable à basse température et Sn_2OBr_2 (β) celle à haute température. De plus, la transformation (α) ⇄ (β) est réversible; en effet, un recuit de 7 jours a donné les résultats suivants :

$$Sn_2OBr_2(\beta) \rightarrow Sn_2OBr_2(\alpha) \quad \text{à } 205-210°C$$

$$Sn_2OBr_2(\alpha) \rightarrow Sn_2OBr_2(\beta) \quad \text{vers } 340°C.$$

La couleur des composés à l'état solide est crème pour $Sn_4O_3Br_2$, Sn_2OBr_2 (α) et (β), et blanche pour Sn_3OBr_4.

Afin de mieux situer ces oxybromures, nous avons construit par l'analyse thermique différentielle le diagramme de phases du système SnO-$SnBr_2$. Les échantillons sont préparés par l'union directe de l'oxyde et du bromure dans des petites ampoules de silice scellées sous vide et en les portant progressivement à une température variant de 300 à 200°C au fur et à mesure que la teneur en $SnBr_2$ augmente.

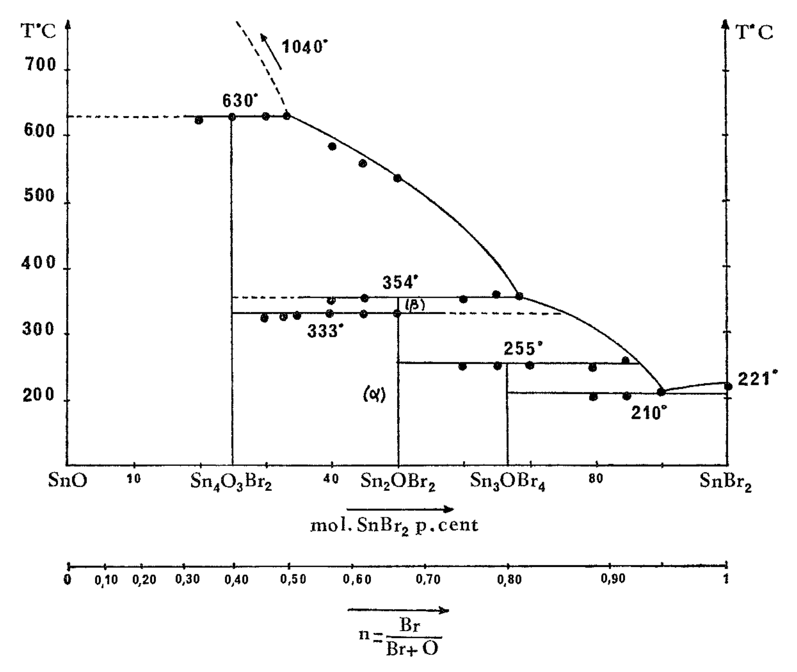


Fig. 1. — Diagramme de phases du système SnO-$SnBr_2$.

Nous avons déjà décrit le binaire étain-brome ([5]) et avons établi que le bromure stanneux subit une décomposition péritectique à 221°C, mais se situe à la limite de la congruence. Le système étain-oxygène a été étudié par H. Spandau et coll. ([6]), et plus particulièrement la partie comprise entre l'étain et l'oxyde stannique SnO_2. Un chauffage progressif de SnO conduit à une dismutation en Sn_3O_4 + Sn dès 200°C et en SnO_2 + Sn vers 500°C. Néanmoins ces auteurs ont pu maintenir SnO à 1 100°C en le portant très rapidement à cette température. Ils ont ainsi pu mesurer son point de fusion qu'ils donnent égal à 1 040°C. Dans chacun des deux binaires Sn-Br et Sn-O, il existe un domaine de non-miscibilité à l'état liquide. Cependant, on n'observe aucun pic thermique attribuable à l'extension de ces zones de demixtion dans le ternaire Sn-O-Br au niveau du système SnO-$SnBr_2$, et le diagramme a l'aspect d'un quasi-binaire. En réalité, si effectivement $SnBr_2$ est à la limite de la congruence et peut conduire à un système quasi-binaire, il est certain que SnO se décompose dans nos essais et la région riche en ce composé reste d'une description incertaine; on observe pour les compositions à 10 et 20 p. cent en mole de $SnBr_2$ la présence de SnO_2 et d'étain.

Les trois oxybromures subissent une décomposition péritectique respectivement à 630°C pour $Sn_4O_3Br_2$, 354°C pour Sn_2OBr_2 (β) et 255°C pour Sn_3OBr_4. La transition entre les deux variétés de Sn_2OBr_2 est à 333°C. L'eutectique entre $SnBr_2$ et Sn_3OBr_4 se situe à 210°C et correspond à une composition de 90 p. cent en mole de $SnBr_2$ ou 0,95 en rapport atomique $n = Br/(Br+O)$.

La construction de Tammann nous a permis de confirmer les formules des oxybromures et de préciser l'emplacement de l'eutectique.

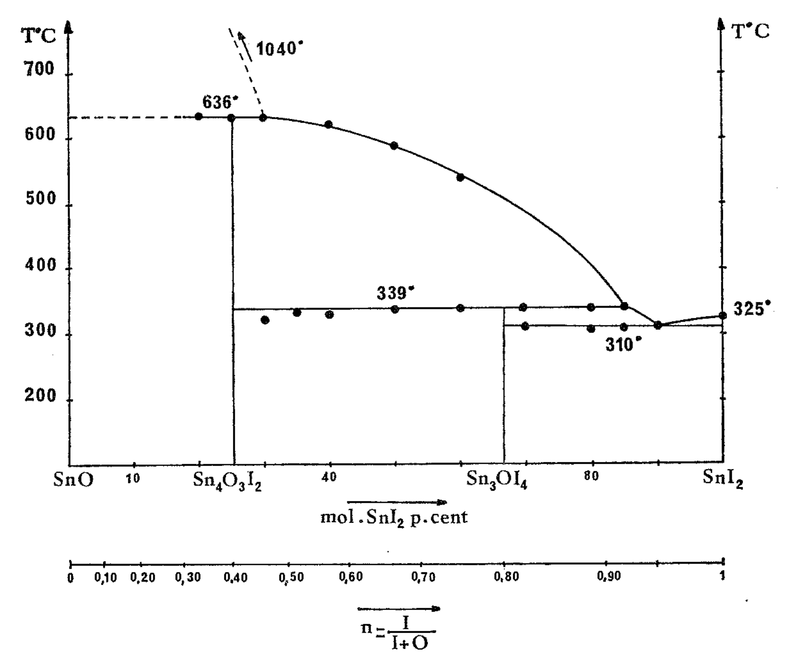


Fig. 2. — Diagramme de phases du système SnO-SnI_2.

Système SnO-SnI_2 (*fig.* 2). — Nous avons pu mettre en évidence deux oxyiodures stanneux de formule $Sn_4O_3I_2$ et Sn_3OI_4 qui diffèrent pas leurs diffractogrammes de rayons X.

Pour préparer ces oxyiodures, un mélange en quantités stœchiométriques d'oxyde et d'iodure, contenu dans une ampoule de « pyrex » scellée sous vide, est porté progressivement à 300 ou 240°C pour obtenir respectivement $Sn_4O_3I_2$ ou Sn_3OI_4.

A l'état solide, $Sn_4O_3I_2$ a une coloration jaune et Sn_3OI_4 est jaune vif. Le diagramme de phases du système SnO-SnI_2, construit par l'analyse thermique différentielle, est représenté sur la figure 2.

Les échantillons utilisés sont obtenus par un chauffage progressif, d'un mélange d'oxyde et d'iodure dans des petites ampoules de silice scellées sous vide; la température de la réaction varie de 320°C à 250°C quand la concentration en SnI_2 augmente.

Notre description du binaire étain-iode ([5]) a montré que l'iodure stanneux présente une décomposition syntectique à 235°C avec un large domaine de non-miscibilité à l'état liquide. Néanmoins, malgré les particularités de l'oxyde et de l'iodure stanneux, le

système $SnO-SnI_2$ se comporte comme un quasi-binaire et peut être comparé au cas de $SnO-SnBr_2$: on ne remarque pas d'accident thermique imputable à l'extension des zones de démixtion dans le ternaire Sn-O-I au niveau du système $SnO-SnI_2$. Les deux oxyiodures présentent une décomposition péritectique à 636°C pour $Sn_4O_3I_2$ et 339°C pour Sn_3OI_4. L'eutectique entre SnI_2 et Sn_3OI_4 se trouve à 310°C et sa composition est égale à 90 p. cent en mole de SnI_2 ou 0,95 en rapport atomique $n = I/(I+O)$.

La construction de Tammann a donné la confirmation des formules des oxyiodures et la situation de l'eutectique.

Les diffractogrammes de rayons X de $Sn_4O_3Br_2$ et $Sn_4O_3I_2$ sont semblables, et ces deux composés possèdent certainement la même structure cristalline que nous cherchons à résoudre. Par contre Sn_3OBr_4 et Sn_3OI_4 ne présentent pas une telle similitude.

(*) Séance du 16 mai 1977.

(1) F. Thévet, Nguyen-Huy-Dung, C. Dagron et J. Flahaut, *J. Sol. State Chem.*, 18, 1976, p. 175.
(2) F. Thévet, Nguyen-Huy-Dung et C. Dagron, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1787.
(3) F. Thévet, Nguyen-Huy-Dung et C. Dagron, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 865.
(4) C. Brauer, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, 1, 2e éd., 1963, p. 736.
(5) F. Thévet, C. Dagron et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1223.
(6) H. Spandau et E. J. Kohlmeyer, *Z. Anorg. Chem.*, 254, 1947, p. 65.

Laboratoire
de Chimie minérale structurale,
Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 200,
Faculté des Sciences pharmaceutiques
et biologiques,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75270 *Paris Cedex* 06.

CHIMIE ORGANIQUE. – *Réductions ioniques de l'octahydro*-6.7.8.12.14.16.17 15 H *cyclopenta [a] phénanthrène et de ses analogues sulfurés ou oxygénés.* Note (*) de

Georges Jacob et **Denise Cagniant**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont préparé l'octahydro-6.7.8.12.13.14.16.17 15 H cyclopenta [*a*] phénanthrène et certains de ses analogues sulfurés et oxygénés. Ces produits ont été réduits par hydrogénation ionique [(CF_3COOH-$(C_2H_5)_3$-SiH)].

The synthesis of octahydro-6,7,8,12,13,14,16,17 15 H *cyclopenta* [*a*] *phenanthrene and some of its sulfur and oxygen analogs is described. These products have been reduced by ionic hydrogenation* [(CF_3COOH-$(C_2H_5)_3$SiH)].

L'octahydro-6.7.8.12.13.14.16.17 oxo-12 15 H cyclopenta [*a*] phénanthrène (I) (1) et certains de ses analogues sulfurés (I *a*), (I *b*) ou oxygénés (I *c*), (I *d*) déjà décrits (2), ont été réduits par $LiAlH_4 + AlCl_3$ (3). Les composés éthyléniques ainsi obtenus (II) (II *a*) (2) (II *b*) (II *c*) (II *d*) ont été ensuite hydrogénés par le mélange triéthylsilane + acide trifluoroacétique (4). En utilisant le mode opératoire décrit par Carey et Tremper (5) dans la série des stéroïdes nous avons obtenu le décahydro-6.7.8.9.11.12.13.14.16.17 15 H cyclopenta [*a*] phénanthrène (III) déjà préparé par une autre voie (6).

En traitant (II) par l'acide trifluoroacétique seul (en solution dans CH_2Cl_2) nous avons obtenu un mélange de produits dans lequel nous avons pu identifier les composés (III) (6) et (IV) [(2), (7)]. Ce type de réaction d'aromatisation par l'acide trifluoroacétique a été déjà signalé par exemple dans le cas de l'isolongifolène (8) et de certains terpènes et sesquiterpènes (9).

En série sulfurée, à partir de (II *a*) et (II *b*), en opérant dans les mêmes conditions que Carey et Tremper (5) (c'est-à-dire avec un large excès de réactifs), nous avons obtenu l'hydrogénation de la double liaison et du noyau thiophénique avec formation des composés

saturés (V *a*) et (V *b*), leur structure est confirmée par les spectres infrarouges (absence de bande entre 650 et 900 cm^{-1}), par les spectres RMN (absence de protons aromatiques), par les spectres de masse et par l'analyse centésimale.

En opérant dans des conditions plus douces avec seulement un léger excès de triéthylsilane et d'acide trifluoroacétique, nous avons hydrogéné sélectivement la liaison éthylénique, en laissant intact le noyau thiophénique. Des mélanges complexes obtenus nous avons isolé les composés (III *a*) et (III *b*) dont les spectres ultraviolet, infrarouge, RMN, de masse confirment la structure proposée. Si l'on traite (II *a*), ou (II *b*), par l'acide trifluoroacétique seul (en solution dans CH_2Cl_2) nous obtenons à nouveau des mélanges, desquels nous avons isolé les composés (III *a*) [ou (III *b*)] et (IV *a*) [ou (IV *b*)].

En série oxygénée les composés (II *c*) [ou (II *d*)], traités par le triéthylsilane et l'acide trifluoroacétique, donnent des produits de dégradation complexes non identifiés; apparemment les composés analogues à (V *a*) et (III *a*) n'ont pas été obtenus, par suite de destruction de l'hétérocycle.

Signalons que les méthyl-2 (ou -3) benzo (*b*) furanne ont pu être réduits en dérivé dihydro-2.3 [de même d'ailleurs que le méthyl-2 (ou -3) benzo (*b*) thiophène ([10])] par cette technique.

Description des produits :

(II) $C_{17}H_{20}$ cristaux incolores (*a*) F 78°;
(III) $C_{17}H_{22}$ liquide incolore infrarouge γ_{CH} 735 cm^{-1};
(IV) $C_{17}H_{18}$ cristaux incolores (*a*) F 60°;
(II *b*) $C_{16}H_{20}S$ cristaux incolores (*a*) F 102-104°;
(III *a*) $C_{15}H_{20}S$ cristaux incolores (*a*) F 92°;
(III *b*) $C_{16}H_{22}S$ cristaux incolores (*a*) F 66°;
(IV *a*) $C_{15}H_{16}S$ cristaux incolores (*a*) F 74°;
(IV *b*) $C_{16}H_{18}S$ cristaux incolores (*a*) F 60°;
(V *a*) $C_{15}H_{24}S$ cristaux incolores (*a*) F 103°;
(V *b*) $C_{16}H_{16}S$ liquide incolore S.M. *m/e* : 236 (M^+, 100 %);
(II *c*) $C_{15}H_{18}O$ cristaux incolores (*a*) F 140°;
(II *d*) $C_{16}H_{20}O$ cristaux incolores (*a*) F 100°.
(*a*) (éthanol).

(*) Séance du 2 mai 1977.

([1]) R. Robinson et S. N. Slater, *J. Chem. Soc.*, 1941, p. 376-380.
([2]) G. Jacob et P. Cagniant, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 194; G. Jacob et D. Cagniant, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 373.
([3]) J. M. Brewster et H. D. Bayer, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 116.
([4]) D. N. Kursanov, Z. N. Darnes et N. M. Loim, *Synthesis* (9), 1974, p. 633-651.
([5]) F. A. Carey et H. S. Tremper, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 4.
([6]) J. R. Hawthorne et R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 763-764.
([7]) M. Koebner et R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 1994-1997; G. A. R. Kon, *ibid*, 1933, p. 1081-1086; G. A. R. Kon et E. S. Narracott, *ibid*, 1938, p. 672; J. W. Cook et C. C. Hewett, *ibid*, 1933, p. 1098-1108; E. Buchta et H. Ziener, *Ann.*, 601, 1956, p. 158-161.
([8]) Goverdhan Mehta, *Chem. Ind.*, (19), 1972, p. 766.
([9]) N. H. Andersen, D. D. Syrdal et C. Graham, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 903-904.
([10]) E. A. Karakhanov, E. A. Dem'yanova, L. N. Borodina et E. A. Viktorova, *Dokl. Akad. Nauk.* S.S.S.R., 214 (3), 1974, p. 584-586; G. I. Bolestova, A. N. Korepanov, Z. N. Parnes et D. N. Kursanov, *Izv. Akd. Nauk.* S.S.S.R., Ser. Khim., 1974, p. 2547.

Université de Metz,
U.E.R. Sciences exactes et naturelles,
Laboratoire de Chimie organique,
Synthèse des Hétérocycles,
Ile-du-Saulcy,
57000 *Metz.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'haptènes en série stéroïde. Mise en place d'un chaînon carboxyméthyle, positionné sur le C 7, en série progestagène et corticoïde.* Note (*)
de **Danièle Duval**, présentée par M. Léon Velluz.

La bromuration en 7 de stéroïdes, suivie de la condensation malonique puis de la saponification et décarboxylation conduit aux dérivés carboxyméthyl-7 dans les deux orientations possibles. Les épimères 7 α et 7 β sont séparés.

Les antigènes obtenus à partir de ces nouveaux composés par condensation avec une sérum-albumine ont été préparés.

Bromination of steroids on C 7 followed by malonic condensation, saponification and decarboxylation led to 7 carboxymethyl derivatives in both orientations. Epimers 7 α and 7 β were separated.

Antigens were prepared from these haptens.

L'objectif des recherches entreprises par notre groupe ([1]) vise à obtenir des anticorps antistéroïde de grande spécificité. Pour ce but, et selon l'observation publiée par Midgley en 1970 ([2]), nous avons préparé des antigènes en série œstrogène, androgène et progestagène [([3]) à ([7])] laissant libres les groupements fonctionnels du stéroïde. La greffe de l'haptène sur son support immunogène a été effectuée à partir des positions 1, 6, 7, 15 du squelette stéroïde. En accord avec d'autres équipes [([8]) à ([15])], il est montré que ce mode de fixation a la faculté d'induire la production d'anticorps hautement spécifiques.

Précédemment, nous avons décrit une méthodologie permettant de rattacher à la protéine porteuse un haptène stéroïde par l'intermédiaire du carbone 7 ([7]).

Nous décrivons dans cette Note la préparation de nouveaux haptènes dérivés des stéroïdes suivants : 17 α hydroxy progestérone (dioxo-3.20 hydroxy-17 α pregnène-4), 11 désoxycorticostérone (dioxo-3.20 hydroxy-21 pregnène-4), 11 désoxycortisol ou substance S de Reichstein (dioxo-3.20 dihydroxy-17 α.21 pregnène-4).

L'action de l'éthylène glycol en milieu acide sur la 17 α hydroxy progestérone fournit le *bis*-dioxolanne correspondant : le *bis*-éthylène dioxy-3.20 hydroxy-17 α pregnène-5 (I), F 204-206°. Le composé (I), soumis à l'action du N bromo succinimide (NBS) avec irradiation conduit à un mélange d'épimères bromés 7 α et 7 β.

La condensation sur ce mélange du diéthylsodiomalonate suivie de la saponification et de la décarboxylation conduit aux épimères (II *a*) et (II *b*). Ces composés sont séparés par chromatographie de partage sur colonne et identifiés pour chacun d'entre eux par spectroscopie RMN.

La décétalisation respective de (II *a*) et (II *b*) permet d'accéder aux haptènes correspondants : le dioxo-3.20 carboxyméthyl-7 α hydroxy-17 α pregnène-4 (III *a*), F 256-257° et le dioxo-3.20 carboxyméthyl-7 β hydroxy-17 α pregnène-4 (III *b*), F 217-219°.

L'action de l'éthylène glycol en milieu acide sur la 11 désoxycorticostérone donne le *bis*-éthylène dioxy-3.20 hydroxy-21 pregnène-5 (IV), F 185-186°, qui par acétylation fournit le *bis*-éthylène dioxy-3.20 acétoxy-21 pregnène-5 (V), F 160-162°.

L'action du NBS avec irradiation sur le composé (V) suivie de la condensation malonique, de la saponification et de la décarboxylation conduit au mélange des épimères (VI *a*) et (VI *b*). Ces épimères sont séparés par chromatographie et identifiés pour chacun d'entre eux par spectroscopie RMN.

Après décétalisation on accède aux haptènes correspondants : le dioxo-3.20 carboxyméthyl-7 α hydroxy-21 pregnène-4 (VII *a*) F 181-182° et le dioxo-3.20 carboxyméthyl-7 β hydroxy-21 pregnène-4 (VII *b*), F 184-186°.

L'action du formol en milieu acide sur le 11 désoxycortisol, fournit l'oxo-3 *bis*-méthylène dioxy-17 α.20.20.21 pregnène-4 (VIII), F 247-249°; le composé (VIII), traité par l'éthylènedioxy-2 butane en milieu acide conduit au dioxolanne correspondant : l'éthylène dioxy-3 *bis*-méthylène dioxy-17 α.20.20.21 pregnène-5 (IX), F 205-207°.

IIa ; IIb → IIIa ; IIIb

VIa ; VIb → VIIa ; VIIb

Xa ; Xb → XIa ; XIb

	R_1	R_2
a	H	CH_2CO_2H
b	CH_2CO_2H	H

Par action du NBS avec irradiation sur le composé (IX), on obtient après condensation malonique, saponification et décarboxylation les épimères (X *a*) et (X *b*). Ces composés sont séparés par chromatographie et identifiés pour chacun d'entre eux par spectroscopie RMN.

Par traitement par l'acide formique on accède aux haptènes correspondants : le dioxo-3.20 carboxyméthyl-7 α dihydroxy-17 α.21 pregnène-4 (XI *a*), F 213-215° et le dioxo-3.20 carboxyméthyl-7 β dihydroxy-17 α.21 pregnène-4 (XI *b*), F 146-151°.

Les analyses élémentaires et les spectres infrarouge et RMN des composés nouveaux sont en accord avec les structures attendues.

La condensation de ces haptènes avec la sérum-albumine bovine par la méthode aux anhydrides mixtes ([16]) conduit aux antigènes correspondants. L'immunisation de lapins par ces antigènes a été effectuée et l'étude des immunsérums produits est en cours.

(*) Séance du 16 mai 1977.

([1]) R. EMILIOZZI, R. CONDOM, D. DUVAL et M. LINDER, Contrat D.G.R.S.T. n° 73.7.1043 et Contrat I.N.S.E.R.M. n° 76.1.134.4.

([2]) A. R. MIDGLEY et G. D. NISWENDER, *Steroid Assay by Protein Binding* (*Geneve, 2nd Karolinska Symposium on Research Methods in Reproductive Endocrinology*, Diczfalluzy, éd.); *Acta Endocr. Kbh.*, supp. 147, 1970, p. 320.

([3]) R. CONDOM, D. DUVAL et R. EMILIOZZI, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 303.

([4]) R. CONDOM et R. EMILIOZZI. *Steroids*, 23, n° 4, 1974, p. 483-498.

([5]) M. LINDER, B. DESFOSSES et R. EMILIOZZI, *Steroids*, 29, n° 2, 1977, p. 161.

([6]) R. CONDOM, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 139.

([7]) D. DUVAL, M. AZZARO et R. EMILIOZZI, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 77.

([8]) H. R. LINDNER, E. PEREL et A. FRIEDLANDER, in *Research on steroids*, 4, 1970, p. 197, M. FINKELSTEIN, C. CONTI, A. KLOPPER et C. CASSANO, éd., Pergamon Press.

([9]) D. EXLEY, M. G. JOHNSON et P. D. G. DEAN, *Steroids*, 18, n° 5, 1971, p. 605-620.

([10]) F. BAUMINGER, H. R. LINDNER et A. WEINSTEIN, *Steroids*, n° 6, 1973, p. 847.

([11]) F. C. DEN HOLLANDER, B. K. VAN WEEMEN et G. F. WOODS, *Steroids*, 23, n° 4, 1974, p. 549.

([12]) A. WEINSTEIN, H. R. LINDNER, A. FRIEDLANDER et S. BAUMINGER, *Steroids*, 20, n° 6, 1972, p. 789.

([13]) C. D. JONES et N. R. MASON, *Steroids*, 25, n° 1, 1975, p. 23.

([14]) A. TSUJI, M. SMULOWTIZ, J. S. C. LIANG et D. K. FUKUSHIMA, *Steroids*, 24, n° 6, 1974, p. 739.

([15]) W. J. RILEY, E. R. SMITH, D. M. ROBERTSON et A. E. KELLIE, *J. Steroid Biochem.*, 3, 1972, p. 357; (*a*) J. P. RAYNAUD, G. AZADIAN-BOULANGER et R. BUCOURT, *J. Pharmacol.*, (Paris), 5, 1974, p. 27.

([16]) J. R. VAUGHAN JR., *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3547.

Université de Nice,
Laboratoire de Chimie-Physique organique,
U.E.R.-D.M.,
parc Valrose,
06034 *Nice Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE BIOLOGIQUE. — *C-néohespéridosylation de l'acacétine : synthèse de l'isomargaritène et du margaritène.* Note (*) de **Jean Chopin**, **André Besset** et **Marie-Louise Bouillant**, présentée par M. Marc Julia.

L'action de l'acétobromonéohespéridose sur l'acacétine (dihydroxy-5.7 méthoxy-4′ flavone) dans le méthanol en présence de méthylate de lithium a permis d'obtenir la C-β-néohespéridosyl-6 acacétine accompagnée de traces d'isomère 8, respectivement identiques à l'isomargaritène et au margaritène isolés de *Fortunella margarita.*

Reaction of acetobromoneohesperidose with 4′-methoxy 5,7-dihydroxyflavone (acacetin) and lithium methoxide in methanol led to 6-C-β-neohesperidosylacacetin and traces of its 8-isomer, respectively identified with isomargariten and margariten isolated from Fortunella margarita.

Les C-glycosyl-6 (ou 8) flavones [1] existent fréquemment à l'état naturel sous forme de C-diholosyl-6 (ou 8) flavones dans lesquelles le deuxième ose est lié au C-glycosyle par une liaison osidique classique. La nature et la structure cyclique de ce deuxième ose sont facilement déterminées par hydrolyse acide des produits libre et perméthylé, mais sa position d'attache n'a pu jusqu'à présent être précisée que dans le cas particulier où elle se situe en 2″, en mettant à profit la forte diminution du déplacement chimique δ du signal de l'acétoxyle équatorial en 2″ des C-glucosyl-6 (ou 8) flavones peracétylées sous l'effet de l'anisotropie magnétique du noyau aromatique porteur de l'ose [2].

Nous avons précédemment [3] montré que la C-glycosylation en 6 des dihydroxy-5.7 flavones était réalisable, avec un rendement très faible, par action d'un acétohalogénose sur une dihydroxy-5.7 flavone dans le méthanol en présence de méthylate de lithium, en éliminant par hydrolyse acide les O-glycosides formés concurremment. Il paraissait donc possible d'obtenir des C-diholosyl-6 dihydroxy-5.7 flavones en utilisant des acétohalogénobioses, mais l'hydrolyse acide étant cette fois interdite, la séparation des O-diholosides ne pouvait être envisagée que par chromatographie et la flavone utilisée ne devait comporter aucun hydroxyle libre ailleurs qu'en 5 et 7. Or nous avons eu connaissance de l'isolement par Horowitz, Gentili et Gaffield [4], à partir des fruits de *Fortunella margarita*, de deux substances nouvelles, le margaritène et l'isomargaritène, considérées comme la C (α-L-rhamnosyl-2″ β-D-glucosyl)-8 dihydroxy-5.7 méthoxy-4′ flavone (C-β-néohespéridosyl-8 acacétine) (II) et son isomère 6 (III), accompagnées de la fortunelline (néohespéridoside-7 de l'acacétine) déjà connue [5] et nous avons pu en obtenir des échantillons.

Nous avons alors préparé l'acétobromonéohespéridose à partir de l'hepta-acétate de néohespéridose [6] et nous l'avons ajouté (6,3 g; 9,8 mmoles), en solution dans l'éther anhydre, à une solution d'acacétine (I) (0,28 g; 0,98 mmole) dans le méthanol (40 cm^3) en présence de méthylate de lithium (0,13 g Li; 18,7 mmoles). Après 30 mn d'agitation, le mélange est neutralisé par HCl 2 N, concentré sous vide et repris par 140 cm^3 d'eau. Le précipité d'acacétine (0,2 g) est séparé par centrifugation et le surnageant extrait par l'éther (5×40 cm^3) pour achever l'élimination de la flavone qui n'a pas réagi, puis par le *n*-butanol (15×40 cm^3) jusqu'à extraction complète des glycosides flavoniques.

L'examen de l'extrait butanolique par chromatographie sur papier et sur gel de silice montre la présence d'isomargaritène, de fortunelline et d'autres produits, notamment

l'isocytisoside (C-glucosyl-6 acacétine). La chromatographie de l'extrait butanolique sur une colonne (90 × 2 cm) de polyamide avec un gradient eau-méthanol permet d'obtenir dans les fractions de tête (MeOH 20 %) la C-néohespéridosyl-6 acacétine accompagnée de traces d'isomère 8, puis d'autres produits. La fortunelline et l'isocytisoside n'apparaissent qu'ensuite. La chromatographie préparative des fractions de tête sur papier « Whatman n°1» dans l'acide acétique 3 %, suivie d'une filtration sur polyamide permet d'obtenir 10,6 mg (1,8 %) de cristaux (H_2O) présentant sous microscope le même point de fusion, F 190-193°C et, en pastille de KBr, le même spectre infrarouge que l'isomargaritène témoin. Le spectre

I $R_1 = R_2 = H$

II $R_1 = H$, R_2 = β-néohespéridosyl;

III R_1 = β-néohespéridosyl, $R_2 = H$

néohespéridose = α-L-Rha(1 → 2) D-Glc

ultraviolet (λ_{max}^{MeOH} 271 et 326 nm) et les déplacements par l'acétate de sodium, le chlorure d'aluminium et le méthylate de sodium sont les mêmes que ceux de l'acacétine, excluant toute glycosylation sur un hydroxyle phénolique ([7]). Le dérivé perméthylé présente les mêmes caractéristiques chromatographiques et le même spectre de masse que le perméthyl isomargaritène préparé dans les mêmes conditions ([8]) : (*m/e*) 704 ($M^{+\cdot}$, 13 %), 559, 545, 529, 515 (M-189, 59 %), 499 (M-205, 100 %), 485, 467, 397, 381, 355, 341 (61 %), 325, 311, 189, 143, 115, 101, 89.

Après hydrolyse acide du dérivé perméthylé pour éliminer le rhamnose et deutério-méthylation de l'hydroxyle libéré, le spectre de masse du produit obtenu présente les pics M-18 (22 %) et M-34 (73 % du pic de base à M-178) à la place des pics caractéristiques M-15 et M-31 qui représentent respectivement 17 et 66 % du pic de base M-175, dans le spectre de masse de la perméthyl C-glucosyl-6 acacétine ([8]) : (*m/e*) 533 ($M^{+\cdot}$, 56 %), 518 (M-15, 3 %), 515 (M-18, 22 %), 502 (M-31, 30 %), 499 (M-34, 73 %), 486 (M-47, 18 %), 430 (M-103, 16 %), 397 (M-136, 5 %), 372 (M-161, 14 %), 370 (M-163, 16 %), 358 (M-175, 14 %), 355 (M-178, 100 %), 341 (M-192, 17 %), 325 (M-208, 13 %), 311 (M-222, 10 %).

Ainsi se trouve confirmée la position 6 du C-diholosyle dans le produit de synthèse et d'autre part se trouve établie la participation prépondérante du méthoxyle en 2″ à la formation des pics M-15 et M-31 du spectre des perméthyl C-glycosyl-6 flavones. Dès lors, les pics M-189 et M-205 du spectre de masse de la perméthyl C-néohespéridosyl-6 acacétine s'interprètent aisément par le départ des radicaux rhamnosyle et rhamnosyloxy en position 2″.

La présence de traces de C-néohespéridosyl-8 acacétine décelées par chromatographie a été confirmée par l'obtention, au cours de la purification du produit de perméthylation de C-néohespéridosyl-6 acacétine brute, d'un second dérivé perméthylé, mineur, présentant les mêmes caractéristiques chromatographiques et le même spectre de masse que le perméthyl margaritène : (*m*/*e*) 704 ($M^{+\cdot}$, 9 %), 545, 544, 515 (M-189, 55 %), 499 (7 %), 467, 381, 355, 341 (100 %), 325, 311, 249, 209, 193, 184, 143, 115, 101, 89.

Comme nous l'avons montré par ailleurs ([9]), ces spectres de masse sont caractéristiques de C-diholosylflavones.

Cette formation de traces de C-diholosyl-8 flavone est particulièrement intéressante puisque l'isomérisation des C-glycosyl-6 flavones en C-glycosyl-8 flavones par chauffage en milieu acide ne peut être appliquée aux C-diholosyl-6 flavones en raison de l'hydrolyse de la liaison osidique.

En conclusion, nous avons montré que les structures proposées pour le margaritène et l'isomargaritène de *Fortunella margarita* sur la base de données spectrales (ultraviolet, DC et RMN) sont exactes puisque la C-néohespéridosylation de l'acacétine conduit à un produit majeur identique à l'isomargaritène et à des traces d'un produit identique au margaritène. La C-diholosylation des dihydroxy-5.7 flavones est donc possible et nous avons réalisé depuis la C-rutinosylation et la C-cellobiosylation de l'acacétine en vue d'établir les relations entre spectre de masse et position de la liaison osidique chez les perméthyl C-diholosylflavones.

(*) Séance du 23 mai 1977.

([1]) J. Chopin et M. L. Bouillant, *C-Glycosylflavonoids*, in *The Flavonoids*, J. B. Harborne, T. J. et H. Mabry, éd., chap. 12, Chapman Hall, London, 1975.

([2]) R. M. Horowitz et B. Gentili, *Chem. Ind.*, 1966, p. 625.

([3]) J. Chopin, A. Durix et M. L. Bouillant, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 3657.

([4]) Communication présentée à la réunion de l'American Chemical Society, Los Angeles, mars, 1974.

([5]) T. Matsuno, *J. Pharm. Soc. Jap.*, 78, 1958, p. 1311.

([6]) W. E. Dick, J. E. Hodge et C. E. Inglett, *Carbohyd. Res.*, 36, 1974, p. 319.

([7]) T. J. Mabry, K. R. Markham et M. B. Thomas, *The Systematic Identification of Flavonoids*, Springer, New York, 1970.

([8]) M. L. Bouillant, J. Favre-Bonvin et J. Chopin, *Phytochemistry*, 14, 1975, p. 2267.

([9]) M. L. Bouillant, J. Favre-Bonvin et J. Chopin, *Comptes rendus de l'Assemblée annuelle* 1975 *du Groupe Polyphenols*, Gargnano sul Garda, p. 232.

Laboratoire de Chimie biologique,
U.E.R. de Chimie et Biochimie,
Université Claude-Bernard - Lyon-I,
69621 *Villeurbanne.*

FIN DU TOME DEUX CENT QUATRE-VINGT-QUATRIÈME

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLES DU TOME 284

MAI-JUIN **1977**

SÉRIE C. — SCIENCES CHIMIQUES

I. – PARTIE SCIENTIFIQUE

Pages

CHIMIE PHYSIQUE

Chimie physique

Contribution thermique à l'effet magnéto-électrique dans le nitrate de potassium fondu entre 365 et 425°C, par *Danièle Guerin-Ouler*, *Michel Hericher* et *Camille Nicollin* 627

Mise en évidence d'un isomère *trans* tendu de l'acétyl-1-cyclohexène et d'une forme métastable attribuée à un état triplet orthogonal, par *Roland Bonneau* et *Philippe Fornier de Violet* 631

Dissolution du soufre élémentaire dans les solutions aqueuses diluées d'hydrogène sulfuré, par *Jacques Boulègue* et *Gil Michard* 713

Spectres Raman de résonance des oxalates complexes du Fe (III), par *Mohsen Jaber*, *François Bertin*, *Germaine Thomas-David* et *Marie-Thérèse Forel* 717

A propos de l'activité interfaciale des bitumes vis-à-vis de phases aqueuses acides, par *Dominique Depeyre* et *Françoise Durrieu* 755

Étude de l'échange sodium-calcium sur des films de docosylsulfate de sodium étalés à l'interface liquide-air, par *Yolande Hendrikx* et *Daniel Mari* 813

Sur l'existence de deux phases cristallines métastables du cyclohexane à la pression atmosphérique, par *Jean-Pierre Dumas* 817

Sur l'existence de quatre phases cristallines du CCl_4 à la pression atmosphérique, par *Jean-Pierre Dumas*. 857

Élucidation du mécanisme de conversion du méthanol en hydrocarbures sur un nouveau type de zéolithe. Apport de la chromatographie en phase gazeuse et de la résonance magnétique nucléaire du carbone-13, par *Éric G. Derouane*, *Pierre Dejaifve*, *Janos B. Nagy*, *Jan H. C. van Hooff*, *Ben P. Spekman*, *Claude Naccache* et *Jacques C. Védrine* 945

Modification de la répartition des espèces chimiques lors du refroidissement d'une eau thermale, par *Gil Michard* 949

Étude de l'échange césium/calcium et lithium/calcium sur des films de docosylsulfate de sodium étalés à l'interface liquide-air, par *Yolande Hendrikx* et *Daniel Mari* 971

Étude de la variation des propriétés sorptives de tamis moléculaires de type A avec le pourcentage du sodium échangé avec le potassium, par *Rachida Maachi*, *Marie-José Boinon* et *Jean-Maurice Vergnaud* 975

Complexes d'addition de Meisenheimer dérivés du fluoro-2 dinitro-4.6 anisole dans les milieux méthanol-DMSO, par *François Millot* et *François Terrier*. 979

Physicochimie des diélectriques

Hypothèse sur le déplacement de l'équilibre conformationnel et sur la complexation du 1.4-dioxanne en solution benzénique, par *Józef Hurwic*, *Marie-Françoise Pelliccia-Galand* et *Gisèle Davidovics* 869

Chimie des solides

Croissance cristalline de fluorures de thallium et d'uranium, par *Daniel Avignant*, *Alain Vedrine* et *Jean-Claude Cousseins* 651

Mobilité comparée du potassium dans quelques matériaux de structure hollandite, par *Jean-Maurice Réau*, *Jean Moali* et *Paul Hagenmuller* 655

Sur un nouvel oxyde double d'argent et de potassium : K_3AgO_2, par *Bernadette Lecart*, *Roger Joly*, *Jean-Pierre Manaud* et *Michel Devalette* 721

Études cristallochimique et diélectrique de la solution solide $Na_{0,98}Li_{0,02}(Nb_{1-x}Ta_x)O_3$ ($0 \leq x \leq 1$), par *Serge Métayer* †, *Régnault Von der Mühll*, *Jean Ravez* et *Paul Hagenmuller* 723

Pages

Rôle de divers oxydes utilisés comme dopants dans les propriétés électriques des varistances à base d'oxyde de zinc, par *Roger Salmon, Michel Graciet, Mieczyslaw Hildebrandt, François Buchy* et *Gilles Le Flem* ... 877

Étude radiocristallographique des phases $NaCd_4(XO_4)_3$ (X = P,V) par *Roger Olazcuaga, Marcus Vlasse* et *Gilles Le Flem* ... 963

Catalyse

Hydrogénolyse de l'éthane sur catalyseurs Ni-Cu supportés sur silice, par *Jean-Alain Dalmon* ... 821

Processus de désactivation d'une silice-alumine lors de l'isomérisation et du craquage d'une oléfine, par *Claude Portier, Gérard Thomas, Jean-François Le Page* et *Roger Montarnal* ... 865

Thermochimie

Sur l'enthalpie de formation de la cytosine à l'état solide, par *Raphaël Sabbah, Mobine Nabavian* et *Marc Laffitte* ... 953

Thermodynamique chimique

Sur le calcul des volumes molaires partiels à partir de la densité exprimée en fonction de la concentration molaire d'un constituant, et la notion générale de grandeur partielle, par *Théophile Yvernault, Jean-Claude Bollinger* et *Germaine Yvernault* ... 861

Électrochimie

Sur la définition de la conductivité électrique des matériaux semi-conducteurs à haute température, par *Jean-Pierre Delmaire* et *Henri Le Brusq* ... 635

Diffusion à travers des membranes d'or, d'hydrogène atomique produit cathodiquement, par *Félisa Chao, Max Costa* et *Pierre Elkaim* ... 639

Propriétés électrochimiques du pérylène solide en milieu aqueux, par *Roger Vallot* et *Liang Tsé Yu* ... 759

Oxydation galvanostatique d'hydrogène atomique absorbé par des électrodes d'or, par *Félisa Chao* et *Max Costa* ... 763

Réduction électrochimique des sels de chrome III en solution dans le diméthylformamide; utilisation des sels de chrome II électrogénérés comme agents réducteurs en chimie organique, par *Paulette Pouillen, Michel Perrin* et *Pierre Martinet* ... 955

Électrochimie appliquée

Influence de l'adsorption chimique du soufre sur les processus cathodiques du nickel en milieu acide, par *Philippe Marcus* et *Jacques Oudar* ... 959

Photochimie

Étude par spectroscopie laser de dérivés de benzoïne, par *Jean-Pierre Fouassier, Daniel-Joseph Lougnot* et *Jean Faure* ... 643

Spectrochimie

Étude en spectrographie infrarouge de quelques amido et thioamidophosphates. Influence sur le motif P_{IV}-NH des substituants du phosphore, par *Raymonde Mathis, Thérèse Bouissou, Michèle Barthelat, Jacques Khemdoudi* et *Naceur Ayed* ... 767

Pages

Spectroscopie moléculaire

Nouvelles données sur la transition $A^1\,\Pi_g$-$X^1\,\Sigma^+$ du radical P_2, par *Jean Brion, Jacques Malicet* et *Dominique Daumont* ... 647

Vibrations d'ensemble et vibrations de réseau dans les acides gras saturés. Spectres Raman de basse fréquence et champ de force de symétrie locale de la forme cristalline C de l'acide stéarique, par *Gérard Vergoten, Guy Fleury, Yoshiki Ogawa, Issei Harada, Mitsuo Tasumi* et *Takehiko Shimanouchi* ... 901

Métallographie

Cinétique de croissance des grains dans des structures austénitiques (Cr = 16 % en poids, Ni = 14 % en poids) pour différentes teneurs en carbone, après écrouissage par laminage, par *Nguyen Du* et *Pierre Guiraldenq* ... 905

Thermodynamique métallurgique

Mesure des enthalpies de formation du composé Au_3Cu ordonné et désordonné par calorimétrie de dissolution dans l'étain, par *Jean-Louis Deneuville, Denis Gratias, Catherine Chatillon-Collinet* et *Jean-Claude Mathieu* ... 771

Métallurgie

Le système aluminium-nickel (II) : sur l'évolution des paramètres caractéristiques de la résonance magnétique nucléaire de ^{27}Al dans la série des aluminiures de nickel, par *Jacqueline Crousier, Jean-Pierre Crousier, Émile-Jean Vincent* et *Roland Streiff* ... 727

Chimie macromoléculaire

Synthèse de substances macromoléculaires renfermant des motifs monomères dérivés de colorants. Synthèse de colorants copolycondensables dans la série des dioxazines, par *Alain Le Pape* et *Ernest Maréchal* ... 659

Étude de la séparation de mélanges binaires 1.3-butadiène-isobutène par diffusion à travers des membranes permsélectives en copolymère butadiène acrylonitrile : influence de la nature du matériau membranaire, par *Jean-Pierre Brun, Francis Vasse* et *Michel Guillou* ... 829

Étude de la polycondensation de diesters actifs et de diamines, par *Esmail Djodeyre, François Carrière* et *Hikaru Sekiguchi* ... 833

Étude de la polymérisation anionique de l'oxiranne sous l'action d'un promoteur monofonctionnel, par *Françoise Candau, Faramarz Afshar-Taromi, Gilbert Friedmann* et *Paul Rempp* ... 837

Physicochimie macromoléculaire

Échangeur d'ions sulfonique; réaction d'échange avec un ion compensateur monovalent, par *Michel Bennasar* et *Bernard Auclair* ... 775

Id. avec un ion compensateur divalent, par *Michel Bennasar* et *Bernard Auclair* ... 825

Application de la chromatographie par perméation de gel à l'étude de la solvatation préférentielle des polymères. Cas du système polyvinylpyrrolidone/dichloro-1.2 éthane/éthanol, par *Bernard Chaufer, James Lesec* et *Claude Quivoron* ... 881

Pages

Chimie théorique

Étude théorique de l'effet des interactions latérales et des corrélations d'orientation moléculaires sur l'anisotropie optique de chaînes d'alcanes normaux, par *Bernard Lemaire*.... 841

Spectres d'absorption électronique de composés dérivés du dicyclopentadiényle dichlorotitane, par *Thérèse Marey*, *Denise Simon-Leclerc*, *Jean Arriau* et *Jack Besançon*.... 967

Chimie structurale

La liaison P — N dans les composés $X_2P(Y)NHR$. Influence des substituants X (*t*-bu, C_6H_5, OR) et Y (", O, S, Se) sur l'état d'hybridation de l'azote, par *Ali El-Borgi*, *Naceur Ayed*, *Bel-Gacem Baccar*, *Ferdinand Mathis* et *Raymonde Mathis*.... 983

Cristallochimie

Étude cristallographique du composé $\{[(SCH_3)Fe(CO)_2P(CH_3)_2(C_6H_5)]_2H\}^+\{PF_6\}^-$, par *Jean-Michel Savariault*, *Jean-Jacques Bonnet*, *René Mathieu* et *Jean Galy*.... 663

Détermination de la structure cristalline de la diphénylamine $C_6H_5-NH-C_6H_5$, par *Jean-Paul Mornon*, *Renée Bally* et *Claude Brassy*.... 779

Structure du sulfure mixte de calcium et de lutétium $CaLu_2S_4$, par *Noël Rodier* et *Vovan Tien*.... 909

Cristallographie

Excitation monochromatique sélective des ions lanthanide trivalents dans la matrice cristalline du fluorure de cadmium. Étude des transitions $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ de Tb^{3+}, par *Marguerite Bancie-Grillot*, *Ludmilia A. Bykovskaia*, *Roman I. Personov* et *Edmond Grillot*.. 731

Id. Étude de la transition $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de Er^{3+}, par *Marguerite Bancie-Grillot*, *Roman I. Personov*, *Ludmilia A. Bykovskaia* et *Edmond Grillot*.... 873

Chimie analytique

Acidités et propriétés complexantes de l'acide thio-2 nitroso-5 barbiturique, par *Jean-Marie Degorre*, *Jean Hennion* et *Jacques Nicole*.... 671

Étude cinétique des réactions d'extraction des ions Zn^{2+} et Ni^{2+} par les acides dialkyl et diaryl-dithiophosphoriques, par *Hachem Nedjate*.... 885

Contribution à l'étude des composés de la *s*-triazine : préparation, acidités et sels alcalins de l'acide cyamélurique, par *Gérard Huyge-Tripez* et *Jacques Nicole*.... 913

Acidité dans le carbonate de propylène saturé d'eau, par *François Quentel*, *Jean-Yves Cabon*, *Maurice L'Her* et *Jacqueline Courtot-Coupez*.... 917

Utilisation de l'oxydipropionitrile comme solvant d'extraction, par *Jean-Yves Gal* et *Michel Persin*... 987

Analyse chimique

Application de la méthode d'excitation synchrone au dosage de traceurs fluorescents en hydrologie, par *Jean-Claude André*, *Michel Bouchy*, *Philippe Baudot* et *Michel Niclause*.... 667

Pages

Chimie minérale

Mise en évidence d'une troisième forme du sulfate de vanadyle γ $VOSO_4$, par *Joseph Tudo* et *Gérard Laplace*.... 675

Préparation et identification d'un nouveau composé ternaire, LiBeSb, par *René Gérardin*.... 679

Étude du système binaire $Pb(PO_3)_2$-KPO_3, par *Issoufou Mahama*, *Marguerite Brunel-Laügt* et *Marie-Thérèse Averbuch-Pouchot*.... 681

Les spinelles $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$ et $Cu_{1-x}Co_{2+x}O_4$, catalyseurs d'oxydation d'hydrocarbures : étude de la stabilité thermique, par *Hervé Baussart*, *Michel Le Bras* et *Jean-Marie Leroy*.... 735

Le système ternaire Au-Sn-Te : étude du sous ternaire $AuTe_2$-SnTe-Te, par *Bernard Legendre* et *Charles Souleau*.... 739

Sur un nouveau complexe trithiocarbonate du nickel (II), par *Jean-Noël Pons*, *Jacky Roger* et *Martine Stern*.... 783

Système $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$-$CuCr_2O_4$: diagramme de phases et étude magnétique, par *Béatrice Lerebours*, *Joël Hubsch*, *Jean-Claude Tellier* et *Michel Lenglet*. 787

Carbonates mixtes d'argent et d'alcalins, par *Gérard Papin*, *Michel Christmann* et *Nasser Sadeghi*.... 791

Préparation et caractérisation de phases ternaires M_2SnS_4 dans les systèmes SnS_2-MS (M = Ti, Cr, Mn, Fe, Co et Ni), par *Jean-Claude Jumas*, *Michel Ribes*, *Étienne Philippot* et *Maurice Maurin*.... 845

Étude de quelques sections du système ternaire Ga-Ge-Te. Composé GaGeTe, par *Gabrielle Kra*, *Rose Eholie* et *Jean Flahaut*.... 889

Préparation et étude de la phase trirutile $MoRh_2O_6$, par *Jean-Paul Badaud*, *Jean-Paul Fournier* et *Jean Omaly*.... 921

Préparation et étude radiocristallographique des complexes $M_2C_2O_4(SbF_3)_2$ (M = Na, K, Rb, Cs), par *Philippe Escande*, *Didier Tichit*, *Bernard Ducourant* et *Robert Fourcade*.... 925

Influence de la teneur en bore des borures de titane sur leur comportement à l'oxydation, par *Ali Tofighi*, *Albert Lebugle* et *Gérard Montel*.... 991

Sur les systèmes formés par l'oxyde et le bromure ou l'iodure stanneux, par *Françoise Thévet*.... 995

Chimie organique

Oxydation de dialkyl sulfures en catalyse par transfert de phase, par *Henri J.-M. Dou*, *Hossein Komeili-Zadeh* et *Michel Crozet*.... 685

Addition thiophile radicalaire sur le thiocarbonyle : cyclisation de radicaux γ-thiocarbonylés, par *Guy Levesque*, *Ahmed Mahjoub* et *André Thuillier*.... 689

Étude sur l'origine des stabilisations hyperconjugatives d'un méthyle adjacent à une double liaison, par *Patrick Decock*, *Bernard Vidal* et *Gérard Lamaty*. 693

Étude par RMN du ^{13}C de quelques hydroxy-4 coumarines anticoagulantes, par *Berdj S. Kirkiacharian*, *Alain Rabaron* et *Michel Plat*.... 697

Préparation de la catharanthine-lactone et couplage avec la vindoline, par *Pierre Mangeney*, *Roma Costa*, *Yves Langlois* et *Pierre Potier*.... 701

Cinétique de l'addition du cation pyridinium sur l'acrylamide dans le chloroforme, par *André Le Berre*, *Alain Delacroix* et *Philippe Médan*.... 705

Pages

Réarrangements thermiques d'oxa-6 sila-2 bicyclo [3.1.0] hexanes : oxa-1 sila-2 cyclohexènes-5 et sila-1 cyclopentanone-3, par *Michel Lesbre*, *Guy Bertrand*, *Georges Manuel* et *Pierre Mazerolles*.... 709

Synthèse abiotique des porphyrines : obtention de composés du type porphyrinique par la décharge de haute fréquence dans un mélange de méthane, d'ammoniac et de vapeur d'eau, par *Cristofor I. Simionescu*, *Bogdan C. Simionescu*, *Rosalia Mora*, *Monica Leancă* et *Emil Ioanid*.................. 743

Cyclisation et polymérisation de l'hexyne-3 en présence de métaux de transition : Mise en évidence d'un complexe cyclobutadiénique du nickel, par *Pierre Mauret*, *Guy Guerch* et *Simone Martin*........... 747

Desméthoxycarbonyl-16 catharanthine : préparation et couplage avec la vindoline; révision de la structure d'un des composés *bis*-indoliques formés, par *Ratremaniaina Zo Andriamialisoa*, *Yves Langlois*, *Nicole Langlois* et *Pierre Potier*................. 751

Synthèse de la 2 H-dihydro-3.4 benzodithiépinne-1.5 one-2 et de quelques analogues azotés, par *Giovanni Alunni Bistocchi*, *Giovanni De Méo* et *Adolfo Ricci*.. 795

Sur la synthèse de thiazolyl méthylène et d'imidazo-thiazolyl méthylène phosphonates de diéthyle, par *Michel Baboulène* et *Georges Sturtz*............. 799

Transposition propargylique dans l'hydrogénolyse du chloro-2 phényl-2 butyne-3 oate d'éthyle et du chloro-2 méthyl-2 butyne-3 oate d'éthyle, par *Denise Dugat*, *Michel Verny* et *Roger Vessière*..... 803

Synthèse stéréodirigée de pentitols, par *Pierre Chautemps*.................................. 807

Préparation de la céto-15 dihydro-15.20 catharanthine, précurseur potentiel d'alcaloïdes de type vinblastine, par *Yves Langlois*, *Nicole Langlois* et *Pierre Potier*. 809

Sur quelques dérivés de la diméthyl-1.3 phényl-5 dioxo perhydrotriazine-1.3.5, par *André Étienne*, *Georges Lonchambon* et *Jacques Roques*.......... 849

Pages

Action des homocuprates d'alkyllithium sur quelques acides et esters α-bromés. Une nouvelle méthode d'alkylation des acides et esters carboxyliques, par *Claude Lion*.................................. 893

Réaction d'imino-éthers-1.3 N-substitués sur le benzène. Synthèse de phénylalcoylamines acylées par condensation d'imino-éthers-1.3 cycliques, par *Alain Forestière* et *Bernard Sillion*.................... 897

Synthèses de composés hétérocycliques deutériés. Étude en catalyse par transfert de phase en série thiazolique, par *Tim Higgins*, *William J. Spillane*, *Henri J.-M. Dou* et *Jacques Metzger*......................... 929

Hémisynthèse des « pseudo-tubulosines », par *Élisabeth Séguin* et *Michel Koch*......................... 933

Stéréochimie de l'hydrostannation radicalaire du styrène, par *Jean-Paul Quintard* et *Michel Pereyre*. 937

Proposition d'un mécanisme pour la synthèse d'aziridines saturées à partir d'oximes de dérivés carbonylés α-éthyléniques avec l'hydrure double d'aluminium et de lithium, par *Guy Ricart* et *Daniel Couturier*. 941

Réductions ioniques de l'octahydro-6.7.8.12.14.16.17 15 H cyclopenta [*a*] phénanthrène et de ses analogues sulfurés ou oxygénés, par *Georges Jacob* et *Denise Cagniant*...................................... 999

Préparation d'haptènes en série stéroïde. Mise en place d'un chaînon carboxyméthyle, positionné sur le C 7, en série progestagène et corticoïde, par *Danièle Duval*. 1003

Chimie biologique

Étude physicochimique de l'amphotéricine B en milieu alcalin par diffusion Rayleigh, dichroïsme circulaire et absorption, par *Gaston Dupont*, *Hubert Rinnert* et *Jean Lemâtre*.............................. 853

C-néohespéridosylation de l'acacétine : synthèse de l'isomargaritène et du margaritène, par *Jean Chopin*, *André Besset* et *Marie-Louise Bouillant*............ 1007

II. — AUTEURS

MM. Pages

A

AFSHAR-TAROMI (Faramarz). — Voir *Candau (Françoise)* et *divers* 837

ANDRÉ (Jean-Claude), Michel BOUCHY, Philippe BAUDOT et Michel NICLAUSE. — Application de la méthode d'excitation synchrone au dosage de traceurs fluorescents en hydrologie 667

ANDRIAMIALISOA (Ratremaniaina Zo), Yves LANGLOIS, Nicole LANGLOIS et Pierre POTIER. — Desméthoxycarbonyl-16 catharanthine : préparation et couplage avec la vindoline; révision de la structure d'un des composés *bis*-indoliques formés. 751

ARRIAU (Jean). — Voir *Marey (Thérèse)* et *divers*. 967

AUCLAIR (Bernard). — Voir *Bennasar (Michel)*..775, 825

AVERBUCH-POUCHOT (Marie-Thérèse). — Voir *Mahama (Issoufou)* et *divers* 681

AVIGNANT (Daniel), Alain VEDRINE et Jean-Claude COUSSEINS. — Croissance cristalline de fluorures de thallium et d'uranium 651

AYED (Naceur). — Voir *El-Borgi (Ali)* et *divers*..... 983

— Voir *Mathis (Raymonde)* et *divers* 767

B

BABOULÈNE (Michel) et Georges STURTZ. — Sur la synthèse de thiazolyl méthylène et d'imidazothiazolyl méthylène phosphonates de diéthyle....... 799

BACCAR (Bel-Gacem). — Voir *El-Borgi (Ali)* et *divers*. 983

BADAUD (Jean-Paul), Jean-Paul FOURNIER et Jean OMALY. — Préparation et étude de la phase trirutile $MoRh_2O_6$.......... 921

BALLY (Renée). — Voir *Mornon (Jean-Paul)* et *divers* 779

BANCIE-GRILLOT (Marguerite), Ludmilia A. BYKOVSKAIA, Roman I. PERSONOV et Edmond GRILLOT. — Excitation monochromatique sélective des ions lanthanide trivalents dans la matrice cristalline du fluorure de cadmium. Étude des transitions $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ de Tb^{3+}.......... 731

Id. Étude de la transition $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de Er^{3+} ... 873

BARTHELAT (Michèle). — Voir *Mathis (Raymonde)* et *divers* 767

BAUDOT (Philippe). — Voir *André (Jean-Claude)* et *divers* 667

BAUSSART (Hervé), Michel LE BRAS et Jean-Marie LEROY. — Les spinelles $Ni_{1-x}CO_{2+x}O_4$ et $Cu_{1-x}CO_{2+x}O_4$, catalyseurs d'oxydation d'hydrocarbures : étude de la stabilité thermique 735

BENNASAR (Michel) et Bernard AUCLAIR. — Échangeur d'ions sulfonique; réaction d'échange avec un ion compensateur monovalent 775

Id. avec un ion compensateur divalent 825

BERTIN (François). — Voir *Jaber (Mohsen)* et *divers*. 717

BERTRAND (Guy). — Voir *Lesbre (Michel)* et *divers* 709

MM. Pages

BESANÇON (Jack). — Voir *Marey (Thérèse)* et *divers* 967

BESSET (André). — Voir *Chopin (Jean)* et *divers*..... 1007

BISTOCCHI (Giovanni Alunni), Giovanni DE MÉO et Adolfo RICCI. — Synthèse de la 2 H-dihydro-3.4 benzodithiépinne-1.5 one-2 et de quelques analogues azotés 795

BOINON (Marie-José). — Voir *Maachi (Rachida)* et *divers* 975

BOLLINGER (Jean-Claude). — Voir *Yvernault (Théophile)* et *divers* 861

BONNEAU (Roland) et Philippe FORNIER DE VIOLET. — Mise en évidence d'un isomère *trans* tendu de l'acétyl-1-cyclo-hexène et d'une forme métastable attribuée à un état triplet orthogonal. 631

BONNET (Jean-Jacques). — Voir *Savariault (Jean-Michel)* et *divers* 663

BOUCHY (Michel). — Voir *André (Jean-Claude)* et *divers* 667

BOUILLANT (Marie-Louise). — Voir *Chopin (Jean)* et *divers* 1007

BOUISSOU (Thérèse). — Voir *Mathis (Raymonde)* et *divers* 767

BOULÈGUE (Jacques) et Gil MICHARD. — Dissolution du soufre élémentaire dans les solutions aqueuses diluées d'hydrogène sulfuré 713

BRASSY (Claude). — Voir *Mornon (Jean-Paul)* et *divers* 779

BRION (Jean), Jacques MALICET et Dominique DAUMONT. — Nouvelles données sur la transition $A^1 \Pi_g$-$X^1 \Sigma_g^+$ du radical P_2.......... 647

BRUN (Jean-Pierre), Francis VASSE et Michel GUILLOU. — Étude de la séparation de mélanges binaires 1.3-butadiène-isobutène par diffusion à travers des membranes permsélectives en copolymère butadiène acrylonitrile : influence de la nature du matériau membranaire 829

BRUNEL-LAÜGT (Marguerite). — Voir *Mahama (Issoufou)* et *divers*.......... 681

BUCHY (François). — Voir *Salmon (Roger)* et *divers*. 877

BYKOVSKAIA (Ludmilia A.). — Voir *Bancie-Grillot (Marguerite)* et *divers* 731, 873

C

CABON (Jean-Yves). — Voir *Quentel (François)* et *divers* 917

CAGNIANT (Denise). — Voir *Jacob (Georges)*...... 999

CANDAU (Françoise), Faramarz AFSHAR-TAROMI, Gilbert FRIEDMANN et Paul REMPP. — Étude de la polymérisation anionique de l'oxiranne sous l'action d'un promoteur monofonctionnel 837

CARRIÈRE (François). — Voir *Djodeyre (Esmail)* et *divers* 833

MM. Pages

CHAO (Félisa) et Max COSTA. — Oxydation galvanostatique d'hydrogène atomique absorbé par des électrodes d'or ... 763

CHAO (Félisa), Max COSTA et Pierre ELKAIM. — Diffusion à travers des membranes d'or, d'hydrogène atomique produit cathodiquement ... 639

CHATILLON-COLINET (Catherine). — Voir *Deneuville* (*Jean-Louis*) et *divers* ... 771

CHAUFER (Bernard), James LESEC et Claude QUIVORON. — Application de la chromatographie par perméation de gel à l'étude de la solvatation préférentielle des polymères. Cas du système polyvinylpyrrolidone/dichloro-1.2 éthane/éthanol ... 881

CHAUTEMPS (Pierre). — Synthèse stéréodirigée de pentitols ... 807

CHOPIN (Jean), André BESSET et Marie-Louise BOUILLANT. — C-néohespéridosylation de l'acacétine : synthèse de l'isomargaritène et du margaritène ... 1007

CHRISTMANN (Michel). — Voir *Papin* (*Gérard*) et *divers* ... 791

COSTA (Max). — Voir *Chao* (*Félisa*) ... 763

— Voir *Chao* (*Félisa*) et *divers* ... 639

COSTA (Roma). — Voir *Mangeney* (*Pierre*) et *divers* ... 701

COURTOT-COUPEZ (Jacqueline). — Voir *Quentel* (*François*) et *divers* ... 917

COUSSEINS (Jean-Claude). — Voir *Avignant* (*Daniel*) et *divers* ... 651

COUTURIER (Daniel). — Voir *Ricart* (*Guy*) ... 941

CROUSIER (Jacqueline), Jean-Pierre CROUSIER, Émile-Jean VINCENT et Roland STREIFF. — Le système aluminium-nickel (II) : sur l'évolution des paramètres caractéristiques de la résonance magnétique nucléaire de ^{27}Al dans la série des aluminiures de nickel ... 727

CROUSIER (Jean-Pierre). — Voir *Crousier* (*Jacqueline*) et *divers* ... 727

CROZET (Michel). — Voir *Dou* (*Henri J.-M.*) et *divers* ... 685

D

DALMON (Jean-Alain). — Hydrogénolyse de l'éthane sur catalyseurs Ni-Cu supportés sur silice ... 821

DAUMONT (Dominique). — Voir *Brion* (*Jean*) et *divers* ... 647

DAVIDOVICS (Gisèle). — Voir *Hurwic* (*Józef*) et *divers* ... 899

DECOCK (Patrick), Bernard VIDAL et Gérard LAMATY. — Étude sur l'origine des stabilisations hyperconjugatives d'un méthyle adjacent à une double liaison ... 693

DEGORRE (Jean-Marie), Jean HENNION et Jacques NICOLE. — Acidités et propriétés complexantes de l'acide thio-2 nitroso-5 barbiturique ... 671

DEJAIFVE (Pierre). — Voir *Derouane* (*Éric G.*) et *divers* ... 945

DELACROIX (Alain). — Voir *Le Berre* (*Alain*) et *divers* ... 705

DELMAIRE (Jean-Pierre) et Henri LE BRUSQ. — Sur la définition de la conductivité électrique des matériaux semi-conducteurs à haute température ... 635

DE MÉO (Giovanni). — Voir *Bistocchi* (*Giovanni Alunni*) et *divers* ... 795

DENEUVILLE (Jean-Louis), Denis GRATIAS, Catherine CHATILLON-COLINET et Jean-Claude MATHIEU. — Mesure des enthalpies de formation du composé Au_3Cu ordonné et désordonné par calorimétrie de dissolution dans l'étain ... 771

DEPEYRE (Dominique) et Françoise DURRIEU. — A propos de l'activité interfaciale des bitumes vis-à-vis de phases aqueuses acides ... 755

DEROUANE (Éric G.), Pierre DEJAIFVE, Janos B. NAGY, Jan H. C. van HOOFF, Ben P. SPEKMAN, Claude NACCACHE et Jacques C. VÉDRINE. — Élucidation du mécanisme de conversion du méthanol en hydrocarbures sur un nouveau type de zéolithe. Apport de la chromatographie en phase gazeuse et de la résonance magnétique nucléaire du carbone-13 ... 945

DEVALETTE (Michel). — Voir *Lecart* (*Bernadette*) et *divers* ... 721

DJODEYRE (Esmail), François CARRIÈRE et Hikaru SEKIGUCHI. — Étude de la polycondensation de diesters actifs et de diamines ... 833

DOU (Henri J.-M.). — Voir *Higgins* (*Tim*) et *divers*. 929

DOU (Henri J.-M.), Hossein KOMEILI-ZADEH et Michel CROZET. — Oxydation de dialkyl sulfures en catalyse par transfert de phase ... 685

DUCOURANT (Bernard). — Voir *Escande* (*Philippe*) et *divers* ... 925

DUGAT (Denise), Michel VERNY et Roger VESSIÈRE. — Transposition propargylique dans l'hydrogénolyse du chloro-2 phényl-2 butyne-3 oate d'éthyle et du chloro-2 méthyl-2 butyne-3 oate d'éthyle ... 803

DUMAS (Jean-Pierre). — Sur l'existence de deux phases cristallines métastables du cyclohexane à la pression atmosphérique ... 817

— Sur l'existence de quatre phases cristallines du CCl_4 à la pression atmosphérique ... 857

DUPONT (Gaston), Hubert RINNERT et Jean LEMÂTRE. — Étude physicochimique de l'amphotéricine B en milieu alcalin par diffusion Rayleigh, dichroïsme circulaire et absorption ... 853

DURRIEU (Françoise). — Voir *Depeyre* (*Dominique*). 755

DUVAL (Danièle). — Préparation d'haptènes en série stéroïde. Mise en place d'un chaînon carboxyméthyle, positionné sur le C 7, en série progestagène et corticoïde ... 1003

E

EHOLIE (Rose). — Voir *Kra* (*Gabrielle*) et *divers* ... 889

EL-BORGI (Ali), Naceur AYED, Bel-Gacem BACCAR Ferdinand MATHIS et Raymonde MATHIS. — La liaison P—N dans les composés $X_2P(Y)$ NHR. Influence des substituants X (*t*-bu, C_6H_5, OR) et Y (**, O, S, Se) sur l'état d'hybridation de l'azote.. 983

ELKAIM (Pierre). — Voir *Chao* (*Félisa*) et *divers*. 639

ESCANDE (Philippe), Didier TICHIT, Bernard DUCOURANT et Robert FOURCADE. — Préparation et étude radiocristallographique des complexes $M_2C_2O_4$ $(SbF_3)_2$ (M = Na, K, Rb, Cs) ... 925

ÉTIENNE (André), Georges LONCHAMBON et Jacques ROQUES. — Sur quelques dérivés de la diméthyl-1.3 phényl-5 dioxo perhydrotriazine-1.3.5. 849

MM. Pages

F

FAURE (Jean). — Voir *Fouassier* (*Jean-Pierre*) et *divers* ... 643
FLAHAUT (Jean). — Voir *Kra* (*Gabrielle*) et *divers* ... 889
FLEURY (Guy). — Voir *Vergoten* (*Gérard*) et *divers* ... 901
FOREL (Marie-Thérèse). — Voir *Jaber* (*Mohsen*) et *divers* ... 717
FORESTIÈRE (Alain) et Bernard SILLON. — Réaction d'imino-éthers-1.3 N-substitués sur le benzène. Synthèse de phénylalcoylamines acylées par condensation d'imino-éthers-1.3 cycliques ... 897
FORNIER DE VIOLET (Philippe). — Voir *Bonneau* (*Roland*) ... 631
FOUASSIER (Jean-Pierre), Daniel-Joseph LOUGNOT et Jean FAURE. — Étude par spectroscopie laser de dérivés de benzoïne ... 643
FOURCADE (Robert). — Voir *Escande* (*Philippe*) et *divers* ... 925
FOURNIER (Jean-Paul). — Voir *Badaud* (*Jean-Paul*) et *divers* ... 921
FRIEDMANN (Gilbert). — Voir *Candau* (*Françoise*) et *divers* ... 837

G

GAL (Jean-Yves) et Michel PERSIN. — Utilisation de l'oxydipropionitrile comme solvant d'extraction ... 987
GALY (Jean). — Voir *Savariault* (*Jean-Michel*) et *divers* ... 663
GÉRARDIN (René). — Préparation et identification d'un nouveau composé ternaire, LiBeSb ... 697
GRACIET (Michel). — Voir *Salmon* (*Roger*) et *divers* ... 877
GRATIAS (Denis). — Voir *Deneuville* (*Jean-Louis*) et *divers* ... 771
GRILLOT (Edmond). — Voir *Bancie-Grillot* (*Marguerite*) et *divers* ... 731, 873
GUERCH (Guy). — Voir *Mauret* (*Pierre*) et *divers* ... 747
GUERIN-OULER (Danièle), Michel HERICHER et Camille NICOLLIN. — Contribution thermique à l'effet magnéto-électrique dans le nitrate de potassium fondu entre 365 et 425°C ... 627
GUILLOU (Michel). — Voir *Brun* (*Jean-Pierre*) et *divers* ... 829
GUIRALDENQ (Pierre). — Voir *Nguyen Du* ... 905

H

HAGENMULLER (Paul). — Voir *Métayer*† (*Serge*) et *divers* ... 723
— Voir *Réau* (*Jean-Maurice*) et *divers* ... 655
HARADA (Issei). — Voir *Vergoten* (*Gérard*) et *divers* ... 901
HENDRIKX (Yolande) et Daniel MARI. — Étude de l'échange sodium-calcium sur des films de docosylsulfate de sodium étalés à l'interface liquide-air ... 813
— Étude de l'échange césium/calcium et lithium/calcium sur des films de docosylsulfate de sodium étalés à l'inter-face liquide-air ... 971
HENNION (Jean). — Voir *Degorre* (*Jean-Marie*) et *divers* ... 671

MM. Pages

HERICHER (Michel). — Voir *Guerin-Ouler* (*Danièle*) et *divers* ... 627
HIGGINS (Tim), William J. SPILLANE, Henri J.-M. DOU et Jacques METZGER. — Synthèses de composés hétérocycliques deutériés. Étude en catalyse par transfert de phase en série thiazolique ... 929
HILDEBRANDT (Mieczyslaw). — Voir *Salmon* (*Roger*) et *divers* ... 877
HOOFF (Jan H. C. van). — Voir *Derouane* (*Éric G.*) et *divers* ... 945
HUBSCH (Joël). — Voir *Lerebours* (*Béatrice*) et *divers* ... 787
HURWIC (Józef), Marie-Françoise PELLICCIA-GALAND et Gisèle DAVIDOVICS. — Hypothèse sur le déplacement de l'équilibre conformationnel et sur la complexation du 1.4-dioxanne en solution benzénique ... 869
HUYGE-TRIPEZ (Gérard) et Jacques NICOLE. — Contribution à l'étude des composés de la *s*-triazine : préparation, acidités et sels alcalins de l'acide cyamélurique ... 913

I

IOANID (Emil). — Voir *Simionescu* (*Cristofor I.*) et *divers* ... 743

J

JABER (Mohsen), François BERTIN, Germaine THOMAS-DAVID et Marie-Thérèse FOREL. — Spectres Raman de résonance des oxalates complexes du Fe (III) ... 717
JACOB (Georges) et Denise CAGNIANT. — Réductions ioniques de l'octahydro-6.7.8.12.14.16.17 15 H cyclopenta [*a*] phénanthrène et de ses analogues sulfurés ou oxygénés ... 999
JOLY (Roger). — Voir *Lecart* (*Bernadette*) et *divers* ... 721
JUMAS (Jean-Claude), Michel RIBES, Étienne PHILIPPOT et Maurice MAURIN. — Préparation et caractérisation de phases ternaires M_2SnS_4 dans les systèmes SnS_2-MS (M = Ti, Cr, Mn, Fe, Co et Ni) ... 845

K

KHEMDOUDI (Jacques). — Voir *Mathis* (*Raymonde*) et *divers* ... 767
KIRKIACHARIAN (Berdj S.), Alain RABARON et Michel PLAT. — Étude par RMN du ^{13}C de quelques hydroxy-4 coumarines anticoagulantes ... 697
KOCH (Michel). — Voir *Séguin* (*Élisabeth*) ... 933
KOMEILI-ZADEH (Hossein). — Voir *Dou* (*Henri J.-M.*) et *divers* ... 685
KRA (Gabrielle), Rose EHOLIE et Jean FLAHAUT. — Étude de quelques sections du système ternaire Ga-Ge-Te. Composé GaGeTe ... 889

L

LAFFITTE (Marc). — Voir *Sabbah* (*Raphaël*) et *divers* ... 953
LAMATY (Gérard). — Voir *Decock* (*Patrick*) et *divers* ... 693

MM. Pages

LANGLOIS (Nicole). — Voir *Andriamialisoa* (*Ratremaniaina Zo*) et *divers* 751

— Voir *Langlois* (*Yves*) et *divers* 809

LANGLOIS (Yves). — Voir *Andriamialisoa* (*Ratremaniaina Zo*) et *divers* 751

— Voir *Mangeney* (*Pierre*) et *divers* 701

LANGLOIS (Yves), Nicole LANGLOIS et Pierre POTIER. — Préparation de la céto-15 dihydro-15.20 catharanthine, précurseur potentiel d'alcaloïdes de type vinblastine 809

LAPLACE (Gérard). — Voir *Tudo* (*Joseph*) 675

LEANCĂ (Monica). — Voir *Simionescu* (*Cristofor I.*) et *divers* 743

LE BERRE (André), Alain DELACROIX et Philippe MÉDAN. — Cinétique de l'addition du cation pyridinium sur l'acrylamide dans le chloroforme. 705

LE BRAS (Michel). — Voir *Baussart* (*Hervé*) et *divers*. 735

LE BRUSQ (Henri). — Voir *Delmaire* (*Jean-Pierre*). 635

LEBUGLE (Albert). — Voir *Tofighi* (*Ali*) et *divers* 991

LECART (Bernadette), Roger JOLY, Jean-Pierre MANAUD et Michel DEVALETTE. — Sur un nouvel oxyde double d'argent et de potassium : K_3AgO_2 721

LE FLEM (Gilles). — Voir *Olazcuaga* (*Roger*) et *divers* 963

— Voir *Salmon* (*Roger*) et *divers* 877

LEGENDRE (Bernard) et Charles SOULEAU. — Le système ternaire Au-Sn-Te : étude du sous ternaire $AuTe_2$-SnTe-Te 739

LEMAIRE (Bernard). — Étude théorique de l'effet des interactions latérales et des corrélations d'orientation moléculaires sur l'anisotropie optique de chaînes d'alcanes normaux 841

LEMÂTRE (Jean). — Voir *Dupont* (*Gaston*) et *divers*. 853

LENGLET (Michel). — Voir *Lerebours* (*Béatrice*) et *divers* 787

LE PAGE (Jean-François). — Voir *Portier* (*Claude*) et *divers* 865

LE PAPE (Alain) et Ernest MARÉCHAL. — Synthèse de substances macromoléculaires renfermant des motifs monomères dérivés de colorants. Synthèse de colorants copolycondensables dans la série des dioxazines 659

LEREBOURS (Béatrice), Joël HUBSCH, Jean-Claude TELLIER et Michel LENGLET. — Système $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$-$CuCr_2O_4$: diagramme de phases et étude magnétique 787

LEROY (Jean-Marie). — Voir *Baussart* (*Hervé*) et *divers* 735

LESBRE (Michel), Guy BERTRAND, Georges MANUEL et Pierre MAZEROLLES. — Réarrangements thermiques d'oxa-6 sila-2 bicyclo [3.1.0] hexanes : oxa-1 sila-2 cyclohexènes-5 et sila-1 cyclopentanone-3 709

LESEC (James). — Voir *Chaufer* (*Bernard*) et *divers* .. 881

LEVESQUE (Guy), Ahmed MAHJOUB et André THUILLIER. — Addition thiophile radicalaire sur le thiocarbonyle : cyclisation de radicaux γ-thiocarbonylés 689

L'HER (Maurice). — Voir *Quentel* (*François*) et *divers* 917

LIANG TSÉ YU. — Voir *Vallot* (*Roger*) 759

MM. Pages

LION (Claude). — Action des homocuprates d'alkyllithium sur quelques acides et esters α-bromés. Une nouvelle méthode d'alkylation des acides et esters carboxyliques 893

LONCHAMBON (Georges). — Voir *Étienne* (*André*) et *divers* 849

LOUGNOT (Daniel-Joseph). — Voir *Fouassier* (*Jean-Pierre*) et *divers* 643

M

MAACHI (Rachida), Marie-José BOINON et Jean-Maurice VERGNAUD. — Étude de la variation des propriétés sorptives de tamis moléculaires de type A avec le pourcentage du sodium échangé avec le potassium 975

MAHAMA (Issoufou), Marguerite BRUNEL-LAÜGT et Marie-Thérèse AVERBUCH-POUCHOT. — Étude du système binaire $Pb(PO_3)_2$-KPO_3 681

MAHJOUB (Ahmed). — Voir *Levesque* (*Guy*) et *divers* 689

MALICET (Jacques). — Voir *Brion* (*Jean*) et *divers*. 647

MANAUD (Jean-Pierre). — Voir *Lecart* (*Bernadette*) et *divers* 721

MANGENEY (Pierre), Roma COSTA, Yves LANGLOIS et Pierre POTIER. — Préparation de la catharanthine-lactone et couplage avec la vindoline 701

MANUEL (Georges). — Voir *Lesbre* (*Michel*) et *divers* 709

MARCUS (Philippe) et Jacques OUDAR. — Influence de l'adsorption chimique du soufre sur les processus cathodiques du nickel en milieu acide 959

MARÉCHAL (Ernest). — Voir *Le Pape* (*Alain*). 659

MAREY (Thérèse), Denise SIMON-LECLERC, Jean ARRIAU et Jack BESANÇON. — Spectres d'absorption électronique de composés dérivés du dicyclopentadiényle dichlorotitane 967

MARI (Daniel). — Voir *Hendrikx* (*Yolande*) 813, 971

MARTIN (Simone). — Voir *Mauret* (*Pierre*) et *divers*. 747

MARTINET (Pierre). — Voir *Pouillen* (*Paulette*) et *divers* 955

MATHIEU (Jean-Claude). — Voir *Deneuville* (*Jean-Louis*) et *divers* 771

MATHIEU (René). — Voir *Savariault* (*Jean-Michel*) et *divers* 663

MATHIS (Ferdinand). — Voir *El-Borgi* (*Ali*) et *divers*. 983

MATHIS (Raymonde). — Voir *El-Borgi* (*Ali*) et *divers*. 983

MATHIS (Raymonde), Thérèse BOUISSOU, Michèle BARTHELAT, Jacques KHEMDOUDI et Naceur AYED. — Étude en spectrographie infrarouge de quelques amido et thioamidophosphates. Influence sur le motif P_{IV}-NH des substituants du phosphore. 767

MAURET (Pierre), Guy GUERCH et Simone MARTIN. — Cyclisation et polymérisation de l'hexyne-3 en présence de métaux de transition : Mise en évidence d'un complexe cyclobutadiénique du nickel .. 747

MAURIN (Maurice). — Voir *Jumas* (*Jean-Claude*) et *divers* 845

MAZEROLLES (Pierre). — Voir *Lesbre* (*Michel*) et *divers* 709

MÉDAN (Philippe). — Voir *Le Berre* (*André*) et *divers* 705

MM. Pages

METAYER† (Serge), Régnault VON DER MÜHLL, Jean RAVEZ et Paul HAGENMULLER. — Études cristallochimique et diélectrique de la solution solide $Na_{0,98}Li_{0,02}(Nb_{1-x}Ta_x)O_3$ ($0 \leq x \leq 1$)..... 723

METZGER (Jacques). — Voir *Higgins* (*Tim*) et *divers*. 929

MICHARD (Gil). — Modification de la répartition des espèces chimiques lors du refroidissement d'une eau thermale........ 949

— Voir *Boulègue* (*Jacques*)........ 713

MILLOT (François) et François TERRIER. — Complexes d'addition de Meisenheimer dérivés du fluoro-2 dinitro-4.6 anisole dans les milieux méthanol-DMSO........ 979

MOALI (Jean). — Voir *Réau* (*Jean-Maurice*) et *divers*........ 655

MONTARNAL (Roger). — Voir *Portier* (*Claude*) et *divers*........ 865

MONTEL (Gérard). — Voir *Tofighi* (*Ali*) et *divers*.... 991

MORA (Rosalia). — Voir *Simionescu* (*Cristofor I.*) et *divers*........ 743

MORNON (Jean-Paul), Renée BALLY et Claude BRASSY. — Détermination de la structure cristalline de la diphénylamine $C_6H_5-NH-C_6H_5$...... 779

N

NABAVIAN (Mobine). — Voir *Sabbah* (*Raphaël*) et *divers*........ 953

NACCACHE (Claude). — Voir *Derouane* (*Éric G.*) et *divers*........ 945

NAGY (Janos B.). — Voir *Derouane* (*Éric G.*) et *divers*........ 945

NEDJATE (Hachem). — Étude cinétique des réactions d'extraction des ions Zn^{2+} et Ni^{2+} par les acides dialkyl et diaryl-dithiophosphoriques........ 885

NGUYEN DU et Pierre GUIRALDENQ. — Cinétique de croissance des grains dans des structures austénitiques (Cr = 16 % en poids, Ni = 14 % en poids) pour différentes teneurs en carbone, après écrouissage par laminage........ 905

NICLAUSE (Michel). — Voir *André* (*Jean-Claude*) et *divers*........ 667

NICOLE (Jacques). — Voir *Degorre* (*Jean-Marie*) et *divers*........ 671

— Voir *Huyge-Tripez* (*Gérard*)........ 913

NICOLLIN (Camille). — Voir *Guerin-Ouler* (*Danièle*) et *divers*........ 627

O

OGAWA (Yoshiki). — Voir *Vergoten* (*Gérard*) et *divers*........ 901

OLAZCUAGA (Roger), Marcus VLASSE et Gilles LE FLEM. — Étude radiocristallographique des phases $NaCd_4(XO_4)_3$ (X = P, V)........ 963

OMALY (Jean). — Voir *Badaud* (*Jean-Paul*) et *divers*. 921

OUDAR (Jacques). — Voir *Marcus* (*Philippe*)...... 959

P

PAPIN (Gérard), Michel CHRISTMANN et Nasser SADEGHI. — Carbonates mixtes d'argent et d'alcalins........ 791

MM. Pages

PELLICCIA-GALAND (Marie-Françoise). — Voir *Hurwic* (*Józef*) et *divers*........ 869

PEREYRE (Michel). — Voir *Quintard* (*Jean-Paul*). 937

PERRIN (Michel). — Voir *Pouillen* (*Paulette*) et *divers*. 955

PERSIN (Michel). — Voir *Gal* (*Jean-Yves*)........ 987

PERSONOV (Roman I.). — Voir *Bancie-Grillot* (*Marguerite*) et *divers*........ 731, 873

PHILIPPOT (Étienne). — Voir *Jumas* (*Jean-Claude*) et *divers*........ 845

PLAT (Michel). — Voir *Kirkiacharian* (*Berdj S.*) et *divers*........ 697

PONS (Jean-Noël), Jacky ROGER et Martine STERN. — Sur un nouveau complexe trithiocarbonate du nickel (II)........ 783

PORTIER (Claude), Gérard THOMAS, Jean-François LE PAGE et Roger MONTARNAL. — Processus de désactivation d'une silice-alumine lors de l'isomérisation et du craquage d'une oléfine........ 865

POTIER (Pierre). — Voir *Andriamialisoa* (*Ratremaniaina Zo*) et *divers*........ 751

— Voir *Langlois* (*Yves*) et *divers*........ 809

— Voir *Mangeney* (*Pierre*) et *divers*........ 701

POUILLEN (Paulette), Michel PERRIN et Pierre MARTINET. — Réduction électrochimique des sels de chrome III en solution dans le diméthylformamide; utilisation des sels de chrome II électrogénérés comme agents réducteurs en chimie organique. 955

Q

QUENTEL (François), Jean-Yves CABON, Maurice L'HER et Jacqueline COURTOT-COUPEZ. — Acidité dans le carbonate de propylène saturé d'eau. 917

QUINTARD (Jean-Paul) et Michel PEREYRE. — Stéréochimie de l'hydrostannation radicalaire du styrène........ 937

QUIVORON (Claude). — Voir *Chaufer* (*Bernard*) et *divers*........ 881

R

RABARON (Alain). — Voir *Kirkiacharian* (*Berdj. S.*) et *divers*........ 697

RAVEZ (Jean). — Voir *Métayer*† (*Serge*) et *divers*.... 723

RÉAU (Jean-Maurice), Jean MOALI et Paul HAGENMULLER. — Mobilité comparée du potassium dans quelques matériaux de structure hollandite........ 655

REMPP (Paul). — Voir *Candau* (*Françoise*) et *divers*. 837

RIBES (Michel). — Voir *Jumas* (*Jean-Claude*) et *divers*........ 845

RICART (Guy) et Daniel COUTURIER. — Proposition d'un mécanisme pour la synthèse d'aziridines saturées à partir d'oximes de dérivés carbonylés α-éthyléniques avec l'hydrure double d'aluminium et de lithium........ 941

RICCI (Adolfo). — Voir *Bistocchi* (*Giovanni Alunni*) et *divers*........ 795

RINNERT (Hubert). — Voir *Dupont* (*Gaston*) et *divers*........ 853

RODIER (Noël) et VOVAN TIEN. — Structure du sulfure mixte de calcium et de lutétium $CaLu_2S_4$. 909

ROGER (Jacky). — Voir *Pons* (*Jean-Noël*) et *divers*.. 783

ROQUES (Jacques). — Voir *Étienne* (*André*) et *divers*........ 849

MM. Pages

S

SABBAH (Raphaël), Mobine NABAVIAN et Marc LAFFITTE. — Sur l'enthalpie de formation de la cytosine à l'état solide........ 953
SADEGHI (Nasser). — Voir *Papin* (*Gérard*) et *divers*........ 791
SALMON (Roger), Michel GRACIET, Mieczyslaw HILDEBRANDT, François BUCHY et Gilles LE FLEM. — Rôle de divers oxydes utilisés comme dopants dans les propriétés électriques des varistances à base d'oxyde de zinc........ 877
SAVARIAULT (Jean-Michel), Jean-Jacques BONNET, René MATHIEU et Jean GALY. — Étude cristallographique du composé $\{[(SCH_3)\,Fe\,(CO)_2\,P\,(CH_3)_2\,(C_6H_5)]_2\,H\}^+\,\{PF_6\}^-$. 663
SÉGUIN (Élisabeth) et Michel KOCH. — Hémisynthèse des « pseudo-tubulosines »........ 933
SEKIGUCHI (Hikaru). — Voir *Djodeyre* (*Esmail*) et *divers*........ 833
SHIMANOUCHI (Takehiko). — Voir *Vergoten* (*Gérard*) et *divers*........ 901
SILLON (Bernard). — Voir *Forestière* (*Alain*)........ 897
SIMIONESCU (Bogdan C.). — Voir *Simionescu* (*Cristofor I.*) et *divers*........ 743
SIMIONESCU (Cristofor I.), Bodgan C. SIMIONESCU, Rosalia MORA, Monica LEANCĂ et Emil IOANID. — Synthèse abiotique des porphyrines : obtention de composés du type porphyrinique par la décharge de haute fréquence dans un mélange de méthane, d'ammoniac et de vapeur d'eau........ 743
SIMON-LECLERC (Denise). — Voir *Marey* (*Thérèse*) et *divers*........ 967
SOULEAU (Charles). — Voir *Legendre* (*Bernard*)........ 739
SPEKMAN (Ben P.). — Voir *Derouane* (*Éric G.*) et *divers*........ 945
SPILLANE (William J.). — Voir *Higgins* (*Tim*) et *divers*........ 929
STERN (Martine). — Voir *Pons* (*Jean-Noël*) et *divers*. 783
STREIFF (Roland). — Voir *Crousier* (*Jacqueline*) et *divers*........ 727
STURTZ (Georges). — Voir *Baboulène* (*Michel*)........ 799

T

TASUMI (Mitsuo). — Voir *Vergoten* (*Gérard*) et *divers*........ 901
TELLIER (Jean-Claude). — Voir *Lerebours* (*Béatrice*) et *divers*........ 787
TERRIER (François). — Voir *Millot* (*François*)........ 979
THÉVET (Françoise). — Sur les systèmes formés par l'oxyde et le bromure ou l'iodure stanneux........ 995
THOMAS (Gérard). — Voir *Portier* (*Claude*) et *divers*. 865
THOMAS-DAVID (Germaine). — Voir *Jaber* (*Mohsen*) et *divers*........ 717
THUILLIER (André). — Voir *Levesque* (*Guy*) et *divers*........ 689
TICHIT (Didier). — Voir *Escande* (*Philippe*) et *divers*. 925
TOFIGHI (Ali), Albert LEBUGLE et Gérard MONTEL. — Influence de la teneur en bore des borures de titane sur leur comportement à l'oxydation........ 991
TUDO (Joseph) et Gérard LAPLACE. — Mise en évidence d'une troisième forme du sulfate de vanadyle γ $VOSO_4$........ 675

V

VALLOT (Roger) et LIANG TSÉ YU. — Propriétés électrochimiques du pérylène solide en milieu aqueux........ 759
VAN HOOFF (Jan H.C.). — Voir *Hooff* (*Jan H. C. van*). 945
VASSE (Francis). — Voir *Brun* (*Jean-Pierre*) et *divers*........ 829
VEDRINE (Alain). — Voir *Avignant* (*Daniel*) et *divers*........ 651
VÉDRINE (Jacques C.). — Voir *Derouane* (*Éric G.*) et *divers*........ 945
VERGNAUD (Jean-Maurice). — Voir *Maachi* (*Rachida*) et *divers*........ 975
VERGOTEN (Gérard), Guy FLEURY, Yoshiki OGAWA, Issei HARADA, Mitsuo TASUMI et Takehiko SHIMANOUCHI. — Vibrations d'ensemble et vibrations de réseau dans les acides gras saturés. Spectres Raman de basse fréquence et champ de force de symétrie locale de la forme cristalline C de l'acide stéarique........ 901
VERNY (Michel). — Voir *Dugat* (*Denise*) et *divers*... 803
VESSIÈRE (Roger). — Voir *Dugat* (*Denise*) et *divers*. 803
VIDAL (Bernard). — Voir *Decock* (*Patrick*) et *divers*. 693
VINCENT (Émile-Jean). — Voir *Crousier* (*Jacqueline*) et *divers*........ 727
VLASSE (Marcus). — Voir *Olazcuaga* (*Roger*) et *divers*........ 963
VON DER MÜHLL (Régnault). — Voir *Métayer*† (*Serge*) et *divers*........ 723
VOVAN TIEN. — Voir *Rodier* (*Noël*)........ 909

Y

YVERNAULT (Germaine). — Voir *Yvernault* (*Théophile*) et *divers*........ 861
YVERNAULT (Théophile), Jean-Claude BOLLINGER et Germaine YVERNAULT. — Sur le calcul des volumes molaires partiels à partir de la densité exprimée en fonction de la concentration molaire d'un constituant, et la notion générale de grandeur partielle........ 861